

**VALCINEIDE OLIVEIRA DE ANDRADE TANOBE**

**DESENVOLVIMENTO DE SORVENTES À BASE DE ESPUMAS DE  
POLIURETANOS FLEXÍVEIS PARA O SETOR DO PETRÓLEO.**

Tese apresentada como requisito parcial à  
obtenção do diploma de Doutor, Área de  
Concentração: Engenharia e Ciências dos  
Materiais Programa de Pós Graduação em  
Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia,  
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Thais H. Sydenstricker Flores-Sahagun, DSc

Co-orientadores: José V.C. Vargas, PhD

Sandro C. Amico, PhD

CURITIBA

2007

Tanobe, Valcineide Oliveira de Andrade

Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor de petróleo / Valcineide Oliveira de Andrade Tanobe. - Curitiba, 2007.

153 f.: il.; tabs., grafs.

Orientadora: Profa. Dra. Thais H. Sydenstricker

Co-orientador: Prof. Dr. José V. Coelho Vargas

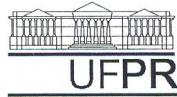
Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE.

Inclui Bibliografia.

1. Polímeros—Modificação. 2 Espumas. 3. Poliuretanas. 4. Poliestireno.
5. Sorventes. 6. Petróleo — Derivados. I. Sydenstricker, Thais H. D. I.
- II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 668.4239

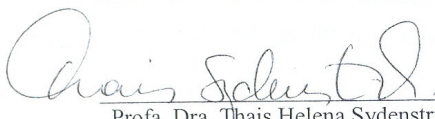



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Setor de Tecnologia

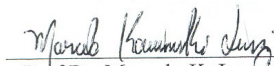
### RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

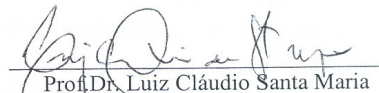
Aos vinte e um dias do mês de dezembro de 2007, no auditório do Simepar - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof.Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a vigésima quarta defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Luiz Cláudio Santa Maria (UERJ), Célia de Fraga Malfatti (UFRGS), Thais Helena Sydenstricker (UFPR), Gilberto Abate (UFPR) e Marcelo K. Lenzi (UFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Valcineide Oliveira de Andrade Tanobe** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “Desenvolvimento de Sorventes à Base de Espumas de Poliuretanos Flexíveis de para o Setor do Petróleo.” Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 21 de dezembro de 2007.

  
\_\_\_\_\_  
Prof.a. Dra. Thais Helena Sydenstricker

  
\_\_\_\_\_  
Prof.a. Dra. Célia de Fraga Malfatti

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Marcelo K. Lenzi

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Luiz Cláudio Santa Maria

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Gilberto Abate

## **Dedicatória**

**A minha família, Jyun, Ryoo, Shooji e Terumi.**

## AGRADECIMENTOS

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Thais Helena Sydenstricker, pela orientação, oportunidade e liberdade concedidas para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Sandro Campos Amico, pela co-orientação, amizade, dedicação e paciência durante a convivência desses anos.

Ao Prof. Dr. José Viriato C. Vargas, pela co-orientação e oportunidade de compreender o universo de cada um.

A Prof<sup>a</sup>. Maria Aparecida Biason Gomes (Cidinha), pela amizade e cessão do seu laboratório para a realização desse trabalho.

A Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki, pelo carinho, discussões e atenção dedicados nas horas mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Eduardo Rizzi, por disponibilizar o Laboratório de Manejo de Bacias Hidrográficas durante a realização desse trabalho.

Ao Prof. Wido E. Schreiner e João Jorge Klein, pelas análises de XPS e pelos esclarecimentos e contribuição na discussão dos mesmos.

Aos funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica, Regina F. Pionteke, Rosângela Borges de Freitas e Sérgio Tokunaga, por todas as horas na obtenção das micrografias de MEV.

Ao Prof. Dr. Anselmo Chaves Neto, pelas incansáveis horas de aprendizado nas aulas de Análise Multivariada e pela ajuda na interpretação da análise estatística.

Ao Prof. Dr. Patrício Guilherme Peralta Zamora, pela amizade, carinho e ajuda em todos os momentos de dúvidas.

Ao Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, pela oportunidade de discutir e esclarecer muitas dúvidas.

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Rita Sierakowski pelo carinho e gentileza na realização da curva de viscosidade dos óleos.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, Daniela Schnitzler, Vanessa dos Anjos, do LABQUAN, pela gentileza e boa vontade em ceder toda água MilliQ utilizada nesse estudo.

Aos professores, funcionários e amigos do Departamento de Química por toda ajuda em todos os momentos, Jaíza Soares, Alfredo Marques, Sérgio Diehl,

Neusa Souza, Sônia Cruz, Juny Souza, Rogério Strapasson, Ângelo Roberto Oliveira, Rafael Soldi, Fernando Ferraz, Emir S. Bolzani, Elisa Peres, Dayane Albertoni, Paulo Farago, Simone Silva, Reinaldo Morita, Alessandra Baron e Joel Alexandre Meira.

As minhas grandes e fiéis amigas de todos os momentos, Mitsuka Mastui, Adriane Viana do Rosário, Marilda Munaro por toda ajuda nas discussões e por compartilharmos juntas mais uma etapa dessa jornada, tornando-a menos dolorosa e dividir os mesmos anseios científicos.

A Milena F. Ribas Pereira e Larissa Perotta, bolsistas IC, caras e preciosas companheiras de laboratório, pela grande ajuda nas análises e por dividir esse trabalho comigo.

A Gilcélia Cordeiro, Lilian C. Cocco (LACAUT), pela amizade e esclarecimentos em análise multivariada sempre que eu precisei.

Ao Gregório Arrizaga, pela obtenção dos espectros de Difração de Raios X e pela amizade sincera.

A Dionéia Calixto, por viabilizar o uso dos Laboratórios da Engenharia Florestal.

Ao Professores, Luiz Cláudio Santa Maria, Gilberto Abate e Célia Fraga pelas valiosas contribuições na avaliação e correções desse trabalho.

Aos funcionários da Biblioteca de Tecnologia e do CEHPAR, Giovanna Lucas, Ângela Farias Mengatto e Andréia L. Bueno, pela colaboração em todos os momentos que necessitei de bibliografias.

A Diretoria da REPAR/Petrobras, especialmente Sr.Juarez Paulin, Júlio César de Souza, pelo fornecimento dos óleos para o desenvolvimento desse trabalho.

A Diretoria e funcionários da RONCONI, especialmente, Sr. Henrique Ronconi, Paulo Ronconi, José Denilson e Renato Dupikoski, pela doação das espumas de PU.

Ao Programa de Pós-Graduação de Recurso Humanos da ANP (PRH)/24 pela concessão da bolsa e financiamento da pesquisa.

A Secretaria do PRH-24, especialmente ao Júlio César Bernardi, por toda colaboração e prontidão sempre que necessitei.

Ao LACTEC por todas as análises de DMA, especialmente a Marilda Munaro (novamente) e Cleuza Wasilkoski pela contribuição na discussão dos resultados de DMA.

Ao Andersson Barison, Departamento de Química, Laboratório de RMN, por todas as tentativas de determinação da estrutura das amostras.

Aos funcionários da Manutenção, Joelson Wambier e Gerson Pereira pela valiosa ajuda sempre que algum equipamento necessitava de reparos.

A todos que indiretamente contribuíram para a concretização desse trabalho.

...”Não basta ensinar ao homem uma especialidade porque se tornará assim uma máquina utilizável, mas não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto”...

Albert Einstein



## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
ÍNDICE DE QUADROS .....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xviii
ABSTRACT .....	xxi
TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS .....	xxiii
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivos Gerais e Específicos .....	5
1.2 Justificativas .....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 As Características do Petróleo .....	8
2.2 O Petróleo e o Meio Ambiente .....	11
2.3 Os Materiais Sorventes e Fenômeno da Sorção.....	16
2.3.1 Cinética e Dinâmica da Sorção .....	17
2.3.2 Os Mecanismos de Transporte em Sistemas Porosos.....	21
2.3.2.1 Estrutura e Dimensões dos Poros.....	21
2.3.2.2 Permeabilidade .....	22
2.3.2.3 Difusão .....	22
2.3.2.4 Absorção Capilar.....	24
2.4 Tipos e Características dos Materiais Sorventes .....	25

2.5 Os Poliuretanos .....	26
2.5.1 Os Polióis .....	28
2.5.2 Isocianatos .....	29
2.5.3 Surfactantes e Agentes de Expansão .....	29
2.5.4 Extensores de Cadeia .....	30
2.5.5 Propriedades que Caracterizam as Espumas .....	30
2.5.1.1 Estrutura Celular (Isotropia e Anisotropia) .....	30
2.5.1.2 Estrutura Celular (Fração de Células Abertas e Fechadas) .....	31
2.5.1.3 Determinação da Densidade .....	34
2.5.2 Propriedades Mecânicas e Termo-Dinâmico-Mecânicas .....	34
2.5 3 Propriedades Físico-Químicas .....	36
2.5.3.1 Absorção de Água .....	36
2.5.3.2 Estabilidade em Solventes .....	36
2.6 Os Poliuretanos como Sorventes .....	36
2.7 PU e Outros Materiais Sorventes Sintéticos Utilizados no Setor de Petróleo .....	38
2.8 Caracterização das Propriedades de Superfície por XPS nos Sistemas de Poliuretanos Graftizados .....	39
2.9 Modificação de Polímeros via Polimerização Redox com Íon Cérico .....	41
 3. PARTE EXPERIMENTAL .....	 47
3.1 Materiais .....	47
3.2 Metodologia – Parte I .....	48
3.2.1 Caracterização das Espumas de PU .....	48
3.2.2 Determinação da Densidade Aparente (ASTM D 1985) .....	48
3.2.3 Determinação da Área e Número de poros por Microscopia Ótica .....	48
3.2.4 Análise da Morfologia das Espumas por MEV .....	49
3.2.5 Índice de Cristalinidade por Difração de Raios X .....	50
3.2.6 Identificação dos Grupos Funcionais por FTIR .....	50
3.2.7 Água do Mar Artificial – ASTM D 1141/92 .....	50
3.2.8 Avaliação da Capacidade de Retenção/Sorção de Óleo-cru em Diferentes Meios .....	51

3.2.8.1 Capacidade de Retenção Estática (sistema à seco) .....	51
3.2.8.2 Capacidade de Sorção Estática (sistema a seco) - ASTM F 716/726....	52
3.2.8.3 Capacidade de Sorção em Sistema Dinâmico (Água do Mar Artificial) - ASTM F 716/726 .....	53
3.2.8.4 Capacidade de Sorção em Sistema Dinâmico (Água Destilada) .....	54
3.2.9 Sorção em Óleo-cru e Diesel Marítimo em Diferentes Concentrações Temperaturas .....	54
3.2.10 Determinação do Conteúdo de Água por Destilação - ASTM D 95.....	54
3.2.11 Caracterização dos Óleos .....	55
3.2.11.1 Determinação da Curva de Viscosidade do Óleo-cru por Reo- viscosimetria .....	55
3.2.11.2 Determinação da Tensão Superficial dos Diferentes Meios .....	56
3.3 Metodologia – Parte II .....	57
3.3.1 Tratamento do Monômero Estireno.....	57
3.3.3 Sistema de Purificação de Nitrogênio Gasoso .....	58
3.3.4 Modificação de Espumas de PU Através de Graftização com Estireno. ...	58
3.3.4.1 Análise da Morfologia das Espumas por Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	59
3.3.4.2 Determinação da Cristalinidade por Difração de Raios X (DRX) .....	59
3.3.4.3 Identificação dos Grupos Funcionais por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	60
3.3.4.4 Composição Química Superficial por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) .....	60
3.3.4.5 Hidrofobicidade .....	60
3.3.4.6 Resistência em Solventes .....	61
3.3.4.7 Avaliação da Capacidade de Sorção em Diferentes Meios.....	62
3.3.4.8 Eficiência de Recuperação do Óleo e Reuso como Sorvente.....	62
3.3.4.9 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	62
3.4 Metodologia – Parte III .....	63
3.4.1 Análise Estatística do Planejamento Fatorial da Graftização do PU .....	63
4.1 Triagem - Parte I .....	66
4.1.1 Determinação da Densidade Aparente .....	66

4.1.2	Determinação da Área Média e do Número de Poros das Espumas .....	66
4.1.3	Avaliação da Morfologia das Espumas por MEV .....	68
4.1.4	Determinação do Índice de Cristalinidade por Difração de raios X .....	69
4.1.5	Identificação de Grupos Funcionais por FTIR .....	70
4.1.6	Avaliação da Capacidade de Retenção/Sorção em Ambiente seco (sistema estático) .....	71
4.1.7	Avaliação da Capacidade de Sorção de Óleo em Meios Aquosos (Água do Mar e Bidestilada) .....	72
4.1.8	Determinação do Conteúdo de Água Sorvido no Sistema Óleo/Água do Mar .....	75
4.1.9	Sorção em Óleo-cru e Diesel Marítimo em Diferentes Concentrações e Temperaturas .....	76
4.2	Modificação do Polímero - Parte II .....	80
4.2.1	Morfologia das Espumas Graftizadas Através de MEV .....	80
4.2.2	Determinação do Índice de Cristalinidade por Raios X .....	82
4.2.3	Identificação de Grupos Funcionais por FTIR .....	83
4.2.4	Composição Química Superficial por XPS .....	85
4.2.5	Hidrofobicidade .....	89
4.2.6	Resistência em Solventes .....	90
4.2.7	Análise Dinâmico-Mecânica .....	91
4.2.8	Eficiência de Recuperação de Óleo e Reuso como Sorvente .....	93
4.3	Análise Estatística - PARTE III .....	97
4.3.1	Análise Estatística do Planejamento Fatorial da Graftização do PU .....	97
5.	CONCLUSÕES .....	106
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	109
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA .....	110

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AFM</b>	Microscopia de Força Atômica
<b>API</b>	American Petroleum Institute
<b>ASTM</b>	American Society Testing Materials
<b>CS</b>	Capacidade de Sorção
<b>DMA</b>	Análise Dinâmico-Mecânica
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DSC</b>	Calorimetria Diferencial Exploratória
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>ESCA</b>	Espectroscopia para Análise Química
<b>FTIR</b>	Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>FWHM</b>	Full width at half maximum (largura máxima do pico a meia altura)
<b>IBAMA</b>	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
<b>ITOPF</b>	The International Tankers Owner Pollution Federal Limited
<b>LACAUT</b>	Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos
<b>LACTEC</b>	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
<b>LSI</b>	Laboratório de Superfícies e Interfaces
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MO</b>	Microscopia Ótica
<b>NCA</b>	Nitrato Cérico Amoniacal
<b>NCO</b>	Grupo isocianato
<b>EO</b>	Óxido de Etileno
<b>EPH</b>	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
<b>OH</b>	Grupo hidróxido
<b>OPA</b>	Organização para Proteção Ambiental
<b>OSHA</b>	Occupational Safety and Health Administration
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PETROBRAS</b>	Petróleo Brasileiro S.A
<b>POE</b>	Poli(óxido) de etileno
<b>PDMS</b>	Poli(dimetilsiloxano)
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PU</b>	Poliuretano
<b>PU-g-PS</b>	Poliuretano-graftizado-Poliestireno
<b>REPAR</b>	Refinaria Presidente Vargas
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>SFA</b>	Sulfato Ferroso Amoniacal
<b>STY</b>	Estireno
<b>TDI</b>	2,4-diisocianato de tolueno ou 2,4-tolueno diisocianato
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de Transição Vítrea
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>XPS</b>	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>lb</b>	Libra
<b>t</b>	Tempo
<b>h</b>	Hora
<b><math>\Sigma</math></b>	Somatório
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	Micrometro
<b><math>\rho</math></b>	Densidade
<b><math>^{\circ}\text{C}</math></b>	Graus Centígrados (Celsius)
<b>mm</b>	Milímetro
<b>mL</b>	Mililitro
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>ppb</b>	Partes por bilhão
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>s</b>	Segundo
<b>g</b>	Gramma
<b>v/v</b>	Volume/volume
<b>rpm</b>	Rotação por minuto
<b>m</b>	Metro
<b>min</b>	Minutos
<b>mN</b>	MiliNewton
<b>mol/L</b>	Mol por litro
<b><math>\text{mm}^2</math></b>	Milímetros quadrados
<b>mg</b>	Miligrama
<b>cSt</b>	Centistokes
<b>Hz</b>	Hertz
<b>mBar</b>	Milibar
<b>Mg</b>	Magnésio
<b>mA</b>	Microampere
<b><math>K\alpha</math></b>	(primeiro nível atômico, raia alfa)
<b>kV</b>	Kilovolt
<b><math>S^2</math></b>	Variância

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do processo de adsorção em grandes e pequenos .....	18
Figura 2.2 - Reação de obtenção simplificada de um PU comercial. ....	27
Figura 2.3 - Morfologia microscópica das espumas flexíveis convencionais (VILAR, 2002) .....	33
Figura 3.1 - Ensaio de capacidade de retenção de petróleo nas espumas de PU. ....	52
Figura 3.2 - Estágios do ensaio de sorção dinâmica água-óleo. ....	53
Figura 3.3 - Curva de viscosidade dinâmica do óleo-cru (API 27).....	56
Figura 4.1 - Fotomicrografia de MO das espumas: (a) PU A e (b) PUB.....	67
Figura 4.2 - Número de poros por cm <sup>2</sup> . ....	67
Figura 4.3 - Histograma de Distribuição da área média dos poros.....	68
Figura 4.4 - Fotomicrografia de MEV da espuma: (a) PUA e (b) PU B (500 X).....	69
Figura 4.5 - Difratoograma de Raios X da espumas PU A e PU B.....	69
Figura 4.6 - Espectro de FTIR da amostra PU B.....	70
Figura 4.7 - Capacidade de retenção de óleo das diferentes espumas de PU .....	71
Figura 4.8 - Sorção estática (ausência de água).....	73
Figura 4.9 - Curva de sorção do sistema (a) óleo/água destilada e (b) óleo/água do mar .....	74
Figuras 4.10 - Perfil cinético de sorção: (a) 15 °C e (b) 25 °C, variando a concentração de óleo. ....	77
Figuras 4.11 - Perfil cinético de sorção de diesel marítimo a (a) 15 °C e (b) 25 °C...78	
Figura 4.12 - Fotomicrografia de MEV das amostras: (a) PU 0 e (b) PU 1 .....	81
Figure 4.13 - Fotomicrografias de MEV das amostras: (a) PU 1; (b) PU 1 após uma semana em tolueno; (c) PU 8 e (d) PU 8 após uma semana em tolueno .....	82
Figura 4.14 - Espectros de FTIR das espumas de PU: (a) região de 3500-2000 cm <sup>-1</sup> e (b) região de 2000-600 cm .....	84
Figura 4.15 - Espectro de XPS típico das amostras de PU 0 .....	86
Figura 4.16 - Módulo de Perda (E'') <i>versus</i> Temperatura. ....	92
Figura 4.17 - Perfil cinético da sorção de óleo/água do mar artificial nas espumas graftizadas.....	94

Figura 4.18 - Perfil cinético da sorção do sistema óleo/água do mar em manta de PP e amostras de PU.....	96
Figura 4.19 - Efeitos Principais para CS .....	102
Figura 4.20 - Interações dos Fatores para CS .....	103
Figura 4.21 - Representação geométrica das interações .....	104
Figura 4.22-- Teste de Gaussianidade dos Resíduos para CS .....	105
Figura 4.23 - Teste de Bartlett.....	105



## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1.1 - Principais vazamentos de óleo no litoral brasileiro 1978 - 2002.....	7
Quadro 2.1 - Composição química típica dos petróleos. ....	9
Quadro 2.2 - Sumário dos processos dominantes numa situação de derramamento de óleo .....	15
Quadro 2.3 - Capacidade de sorção de produtos de diferentes sorventes aplicados a petroquímicos.....	26
Quadro 2.4 - Propriedades de espumas de PU Flexíveis com composição química.....	35

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Sistema de Polimento das Superfícies das Amostras de PU/Poliéster	49
Tabela 3.2 - Composição das soluções estoque para preparo da água do mar artificial .....	51
Tabela 3.3 - Tensão superficial dos Meios .....	56
Tabela 3.4 - Características dos óleos -cru .....	57
Tabela 3.5 - Variáveis de modificação e seus níveis.....	59
Tabela 3.6 - Matriz do planejamento fatorial $2^3$ .....	63
Tabela 4.1 - Densidade aparente das espumas de PU.....	66
Tabela 4.2 - Principais bandas características de PU e suas e atribuições .....	71
Tabela 4.3 - Conteúdo de água do mar artificial sorvido pelas amostras PU A e PU B .....	75
Tabela 4.4 - Cristalinidade por DRX para as amostras .....	83
Tabela 4.5 - Descrição das bandas de absorção encontradas em espumas de PU.	85
Tabela 4.6 - Composição Atômica Superficial das amostras por XPS .....	86
Tabela 4.7 - Comparação entre as áreas das ligações XPS .....	87
Tabela 4.8 - Grau de Inchamento da Espumas em Solventes .....	90
Tabela 4.9 - Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras de PU .....	93
Tabela 4.10 - Eficiência de recuperação de óleo .....	95
Tabela 4.11 - Capacidade de Reuso para as espumas PU 0, PU 1 e PU 5 no sistema óleo(API 24.9)/água do mar artificial. ....	95
Tabela 4.12 - Delineamento Fatorial Multinível .....	97
Tabela 4.13 - Matriz de combinação e respostas das condições de polimerização e capacidades de sorção (CS) em 80 minutos das amostras de PU (Óleo-cru 24,9 API/água do mar) .....	97
Tabela 4.14 - Estimativa dos Efeitos das Variáveis de Preparação para o Planejamento fatorial $2^3$ do experimento 30 g/100 mL .....	99
Tabela 4.15 - Análise da Variância para CS .....	100

## RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo avaliar o uso de espumas de poliuretanos flexíveis (PU) oriundas de reciclagem primária como material sorvente para óleo-cru (petróleo) e derivados em ambientes aquosos e secos. Foi realizada uma triagem com seis espumas à base de poliálcool poliéter a fim de classificá-las frente à sorção de óleo-cru. As amostras foram caracterizadas através da determinação das propriedades físicas e químicas, tais como, densidade aparente, área e número de poros, morfologia por MEV, FTIR, Difração de Raios X, bem como pelo desempenho frente à sorção e retenção de óleo-cru. As espumas com densidades de  $13 \text{ kg.cm}^{-3}$  e  $17 \text{ kg.cm}^{-3}$  apresentaram maior capacidade de sorção de óleo (sistema à seco), sendo de 59,9 g/g e 46,7 g/g, respectivamente. Foram também determinadas as capacidades de sorção nos sistemas óleo/água do mar artificial, óleo/água destilada e Diesel Marítimo/água do mar com diferentes concentrações e temperaturas. Numa segunda etapa estas espumas foram modificadas quimicamente através da graftização com poliestireno, tendo como iniciador o nitrato cérico amoniacal em meio ácido. A otimização das condições de síntese foram determinadas através de um planejamento fatorial completo  $2^3$ , tendo como variáveis, a concentração do monômero estireno, do iniciador e o tempo de reação e como resposta a capacidade de sorção no equilíbrio. Através da Análise Multivariada (ANOVA) foi possível determinar a melhor condição de síntese, que resultou em uma capacidade de sorção no sistema óleo/água do mar de 58 g/g. Foi obtido um modelo do comportamento da sorção em relação aos parâmetros do planejamento fatorial com um bom ajuste dos dados ( $R^2 = 0.889$ ). Após graftização as amostras foram novamente caracterizadas através de MEV, Difração de raios X, FTIR, XPS, grau de hidrofobicidade, resistência à solventes e propriedades dinâmico-mecânicas (avaliação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ ) e capacidade de sorção de óleo-cru/água do mar artificial e destilada. A graftização mostrou-se eficiente em promover o aumento da sorção de óleo em todas as amostras modificadas, quando comparadas à amostra não tratada (27,5 g/g), alterando o perfil cinético do processo, diminuindo o tempo para atingir a saturação, bem como favorecendo a interação

óleo/sorvente devido à alteração da hidrofobicidade da superfície. As amostras foram também avaliadas quanto à eficiência de recuperação e reuso em condições óleo/água do mar e óleo/água destilada. O comportamento de sorção das espumas indicou altas taxas de sorção, cinética rápida e eficiência próxima de 95% para baixas concentrações de óleo disperso em água. Devido ao bom comportamento de sorção apresentado pelo material, vislumbra-se sua futura utilização comercial em operações de limpeza em derramamentos de óleo.

## ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the use of flexible polyurethane foams (PU) derived from primary recycling as sorbent material for crude oil (petroleum) and derivatives in aqueous and dry environments. Six polyol-based foam samples were tested as oil sorbents and the two foams which presented the best performance were selected for further studies. Samples were characterized through their physical and chemical properties such as apparent density, area and number of pores, morphology (SEM), FTIR, X-ray diffraction as well as oil sorption and retention. The foams with densities of 13 and 17 kg.cm<sup>-3</sup> presented the highest oil sorption, respectively, 59,5 g/g and 46,7 g/g. It was also determined the sorption capacity in oil/artificial sea water, oil/distilled water and Diesel/artificial sea water were also determined using different concentrations of oil and temperatures. In a second stage of this work, these foams were chemically modified through polystyrene grafting using as initiator ammoniacal ceric citrate in acid medium. The optimization of the synthesis conditions were carried out through a complete 2<sup>3</sup> factorial design having as variables the initiator concentration and of styrene monomer and duration of reaction. The factorial response used the sorption capacity in equilibrium. Through multivariate analysis (ANOVA), the best synthesis conditions were determined, reaching a sorption capacity of oil/ marine water of 58.8 g/g. A model of the sorption behavior related to the factorial parameter was obtained with a good fitting of data ( $R^2 = 0.889$ ). The grafted foam samples were further characterized by SEM, X-ray diffraction, FTIR, XPS, hydrophobicity degree, solvent solubility, dynamic-mechanical properties (to evaluate the transition temperature,  $T_g$ ) and sorption capacity in oil/distilled or marine water. Grafting proved to be efficient in enhancing the oil sorption capacity of all foams when compared to the untreated foam (27.5 g/g). The kinetic profile of the process changed decreasing the time to reach the saturation stage as well as favoring the oil/sorbent interaction because of surface hydrophobicity alteration. Samples were also evaluated concerning their efficiency regarding and reuse in aqueous medium. The foams showed high oil sorption, fast kinetics and efficiency next to 95% for a low concentration of oil dispersed in water.

Because of the high oil sorption performance presented by the grafted foams, these materials have a potential to be used in future oil spill clean-up operations.

## TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

Tanobe, V.O.A.; Vargas, J.V. C; Amico, S.C.; Sydenstricker, T.H.D. Modelagem Matemática e Simulação Numérica da Sorção de Petróleo em Espumas de Poliuretano (PU). 4º Encontro dos Programas de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural da UFPR/ANP/PRH, 24 a 29 de Setembro de 2004, Curitiba-PR. Anais do IV RAA.

Pereira, M.F. R; Tanobe, V.O. A Sydenstriker, T.H.D.; Amico, S.C.; Vargas, J.V. C Avaliação da Capacidade de Sorção em Sistema Estático e Dinâmico de Petróleo em Espumas Flexíveis de Poliuretano. 3º Congresso Brasileiro em Petróleo e Gás, 2-5 de Outubro de 2005, Salvador-BA. Anais do 3º P & D.

Tanobe, V.O. A.; Pereira, M.F. R; Sydenstriker, T.H.D.; Amico, S.C.; Vargas, J.V.C. Avaliação da Capacidade de Sorção e Retenção de Petróleo em Espumas Flexíveis de Poliuretano. 3º Congresso Brasileiro em Petróleo e Gás, 2-5 de Outubro de 2005, Salvador-BA. Anais do 3º P & D.

Tanobe, V.O.A.; Perotta, L.; Sydenstricker, T.H.D.; Amico, S.C. Desenvolvimento de Sorventes à Base de Espumas de Poliuretanos Flexíveis Pós-Consumidas para o Setor do Petróleo. VII Curso Taller Iberoamericano sobre Adsorventes para Proteção ambiental, Programa Iberoamericano de Ciência y Tecnologia para el Desarrollo, Cyted, 5 a 8 de Dezembro de 2005, Fortaleza-CE (Resumo extendido)

Tanobe, V.O.A.; Perotta, L.; Sydenstricker, T.H.D.; Amico, S.C. Estudo Cinético da Sorção de Óleo-cru e Diesel por Espumas de PU Flexíveis. Rio Oil & Gás Expo and Conference, 11 a 14 de Setembro de 2006 Anais do Rio Oil & Gás Expo and Conference.

Tanobe, V.O.A. Sydenstricker, T.H.D.; Amico, S.C.; Zawadzki, S.F. Otimização das Condições de Graftização de Espumas de PU Aplicadas como Sorvente de Óleo.

Rio Oil & Gás Expo and Conference, 11 a 14 de Setembro de 2006 Anais do Rio Oil & Gás Expo and Conference.

Tanobe, V.O.A.; Sydenstricker, T.H.D.; Amico, S.C.; Vargas, J.V.C. Desenvolvimento de Sorventes à Base de Espumas de Poliuretanos (PU) Pós-Consumidos Para o Setor do Petróleo. Reunião Anual de Avaliação dos Programas de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural ANP/PRH, Curitiba PR, Outubro de 2006. Anais do VI RAA

Tanobe, V.O.A.; Sydenstricker, T.H.D.; Vargas, J.V.C.; Amico, S.C.; Graftização de Espumas de Poliuretanos Flexíveis com Poliestireno para Sorção de Petróleo. XV Encontro de Química da Região Sul (XV SBQ Sul), 15-17 de Novembro de 2007, Ponta Grossa-PR. Anais do XV SBQ Sul (Resumo extendido)

Tanobe, V.O.A.; Sydenstricker, T.H.D.; Amico, S.C.; Vargas, J.V.C.; Zawadzki, S.F. Evaluation of Flexible Polyurethane Foams Modified Through Polystyrene Grafting a Sorbent Material for Oil Spills (Journal of Applied Polymer Science). Aceito para publicação em 2008.



## 1 INTRODUÇÃO

Dados estatísticos de agências de proteção ambiental dos países produtores de petróleo vêm demonstrando que as atividades relativas à exploração, refino, transportes e armazenamento de petróleo e seus derivados têm um potencial de risco elevado, tendo ocorrido grandes desastres ambientais em vários países nestas últimas décadas (TEAS *et al.*, 2001). No século XX, até início de 1997, houve 25 grandes derramamentos de óleo no meio ambiente, principalmente no mar. Estima-se que, no total, esses grandes derramamentos tenham sido responsáveis por um volume em torno de 3,9 bilhões de litros de óleo (ITOPF, 2005). Somente no Brasil, desde 1975 até os dias atuais, ocorreram 25 acidentes envolvendo petróleo e derivados, sendo que a maioria dos vazamentos foi no mar.

Nas últimas décadas tem havido um aumento da conscientização no que se refere aos riscos ambientais que envolvem as atividades industriais associadas à cadeia de produção do petróleo, particularmente no que se refere ao ambiente marinho e à exposição aos riscos de acidentes com derramamento de óleo que ocorrem durante a extração em plataformas no mar (*off-shore*) ou durante o transporte no oceano (SETTI *et al.*, 1999). Os derramamentos de óleo causam inúmeros danos aos ecossistemas (MICHEL, 2000). Muitos estudos têm sido feitos para o entendimento e minimização destes danos. A maioria dos estudos é dedicada à modelagem da dispersão do óleo na superfície de mar (CEKIRGE *et al.*, 1994; GOODMAN *et al.*, 1996; ZHU; STRUNIN, 2001), ao entendimento do mecanismo físico-químico da dispersão (FINGAS, 1995); ao desenvolvimento de novos materiais adsorvente de petróleo (TEAS *et al.*, 2001; TOYODA e INAGAKI, 2003; RETHMEIER; JONAS, 2003). Os processos de dispersão, evaporação e emulsificação são dominantes num derramamento e causam variações nas características do óleo derramado em ambiente marinho. A dispersão reduz a espessura do óleo, e a evaporação aumenta a densidade e a viscosidade do óleo derramado. O processo de emulsificação aumenta significativamente a viscosidade do óleo derramado. Todos estes processos, por sua vez, influenciam na escolha dos métodos de contenção de um derramamento (WEI *et al.*, 2003).

As estratégias para contenção em um derramamento são dispostas em três grandes categorias: a recuperação mecânica, o uso de agentes de tratamentos químicos e a queima *in situ* (NORDVIK, 1995). O método mais comum de contenção é a utilização de barreiras contendo materiais sorventes poliméricos, com características de alta resistência mecânica e propriedades físico-químicas adequadas. Além disso, podem ser utilizadas coberturas (*skimmers*) ou remoção manual, e até mesmo agentes dispersantes (WONG *et al.*, 2002). Entretanto estas categorias são limitadas às condições de operacionalidade, que resultam das condições ambientais globais do sistema em situação de derramamento (NORDVIK, 1995).

Polímeros orgânicos porosos são largamente utilizados nas tecnologias de sorção modernas. Uma das vantagens das macromoléculas em relação aos sorventes minerais é a possibilidade de ajuste da estrutura geométrica e dos seus poros (FARIN; AVNIR, 1989). Um outro fator importante para utilização de polímeros porosos é a vantagem da possibilidade da modificação química de sua superfície. A utilização de comonômeros com grupos funcionais específicos na copolimerização pode resultar em um sorvente eficiente. As modificações de polímeros através da introdução de diferentes grupos funcionais ativos podem resultar em grande seletividade para certas classes de substâncias. Polímeros porosos têm uma grande permeabilidade. Eles adsorvem rapidamente substâncias tanto em meios secos quanto úmidos. Além disso, eles são facilmente regenerados por extração ou lavagem com solventes (BELYAKOVA; SCHEVCHENKO, 1986).

Entre os polímeros utilizados como materiais sorventes, os poliuretanos (PU) têm sido utilizados com sucesso desde os anos 70, quando Bowen, pela primeira, utilizou espumas deste material para extração de vários metais em meio aquoso e, também na separação de benzeno e fenol (BOWEN, 1970). A partir do resultado obtido, Bowen deduziu que a extração não era um fenômeno de superfície, demonstrando que podia ocorrer adsorção destes produtos no PU (SCHUMACK; CHOW, 1987) e desde então, muitos pesquisadores têm investigado a capacidade deste material em processos de separação (AFGHAN *et al.*, 1984; SCHUMACK; CHOW, 1987; RZESZUTEK; CHOW, 1998).

Espumas de PU são sorventes porosos com matriz polimérica hidrofóbica, que possui vários grupos funcionais polares (uretano, amida, éster, éter, grupos uréia, entre outros). Devido a essa combinação de propriedades, estes materiais são utilizados com sucesso na sorção efetiva de moléculas polares e não-polares (BRAUN *et al.*, 1975; BRAUN, 1989).

As espumas de PU de células abertas têm sido empregadas na pré-concentração, separação e determinação de fenóis e de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH). O uso de poliuretanos flexíveis (PUF) oferece vantagens sobre outros sólidos adsorventes, pois oferece maiores taxas de sorção (AFGHAN *et al.*, 1984).

Swamy e Siddaramaiah (2003) estudaram o comportamento de sorção e difusão de alcanos clorados através de membranas de PU em várias temperaturas. Neste estudo, eles verificaram que o mecanismo de transporte depende da interação membrana-solvente, tamanho do adsorvato e morfologia dos segmentos de cadeias, ligações cruzadas, bem como tipo de extensor da cadeia utilizada.

Walczyk *et al.* (1994) descreve um método de remoção de óleo Diesel e misturas com frações pesadas de gasolina da água através de espumas de poli (uretano-uréia-biureto) ou fibras vegetais. O mesmo tema é abordado por Hesch (1990) e De Ruiter *et al.* (1995), com o uso de espumas rígidas de poliuretano como sorvente, onde descrevem a sua utilização como suporte para filtros de adsorção com alta permeabilidade ao ar para piche e resíduos de petróleo. Essas espumas são citadas também como meio de suporte durante a biodegradação do petróleo e de hidrocarbonetos aromáticos. Espumas de poliuretano são indicadas na literatura para a remoção de resíduos como derramamentos de óleos, detergentes, gorduras, entre outros, citando como exemplo água da lavagem de carros (SALEUR, 1988).

A aplicação da teoria da difusão em meios heterogêneos para polímeros porosos apresentado em Barrer (1967) é um marco nesta área, embasando trabalhos como o de Gunn *et al.* (1974), que estudaram a cinética da sorção de vapores de água em espumas de PU de diferentes densidades.

Gumtz e Meloy (1975) relatam à utilização de PU do tipo poliéster (reutilizada e reticulada) como sorvente de petróleo em derramamento em sistemas aquáticos, onde foram combinados, análise dimensional, modelagem matemática e dados

experimentais para otimização das taxas de sorção de petróleo, através de ajuste de parâmetros do modelo, com viscosidade, seleção de diferentes espumas de diferentes geometrias.

As espumas de PU pós-consumidas podem então ser reutilizadas como materiais sorventes de petróleo e derivados com grandes vantagens. Além do prolongamento da vida útil das espumas, seu bom desempenho e contribuição na redução do impacto ambiental causados por derramamentos de petróleo e derivado, tornam esses materiais de baixo custo duplamente interessantes.

As espumas de PU não são objetos de muito interesse do ponto de vista da reciclagem, pois independentemente do tipo, se rígida, elastomérica ou flexível, o custo de reciclagem se torna alto e os interesses empresariais acabam não convergindo para esse fim, o que de certa forma, contribui para um aumento do descarte não-apropriado desses materiais em grandes lixões. Entretanto, nesse estudo dar-se-á ênfase na aplicação de PU originadas da reciclagem primária de empresas produtoras de móveis, estofados e colchões da região Metropolitana de Curitiba e espera-se que a aplicação a que se destina venha trazer benefícios duplos. Primeiro porque estes materiais são conhecidos pela sua alta capacidade de sorção de vários compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, segundo que a possibilidade de reuso por vários ciclos pode ser conseguida, aliando assim grande efeito no que se refere a um ambiente mais limpo e saudável para todos. O fato da baixa degradabilidade desses materiais, mesmo após o reuso por vários ciclos não inviabiliza o material como sorvente, pois se sabe que suportes de PU são utilizados em vários materiais para a degradação por bactérias e fungos, (HOWARD, 2002; DARBY; KAPLAN, 1968) ou enzimas (WALES; SAGAR 1988), tornando-o um material promissor neste campo.

## **1.1 Objetivos Gerais e Específicos**

O objetivo geral desta tese é avaliar a propriedade de sorção de óleo-cru e derivados em espumas de poliuretanos (PU) oriundas de reciclagem primária.

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar das propriedades físicas, químicas e morfológicas das espumas de PU como materiais sorventes;
- b) Estudar de sorção de hidrocarbonetos livres em ambientes aquosos (água do mar artificial e destilada) e na ausência de água;
- c) Modificar química do PU através da graftização com poliestireno;
- d) Estudar da eficiência e do reuso do PU graftizado como sorvente.

## **1.2 Justificativas**

O Brasil é um dos maiores produtores de petróleo do mundo, com uma produção estimada em 99.970.613 m<sup>3</sup> em 2006 (ANUÁRIOS ESTATÍSTICO DA ANP, 2007).

A indústria petroquímica é uma das fontes mais poluidoras existentes, iniciando o ciclo desde o processo exploratório até a distribuição final. Toda essa cadeia conjugada tem sido reportada nas últimas décadas com uma grande preocupação tanto do ponto de vista ambiental ou energética.

Os grandes acidentes, tanto em nível mundial como nacional são responsáveis por um processo degradativo imensurável, tanto em relação aos ecossistemas, como aos aspectos financeiros para as empresas.

Estratégias de ação são desenvolvidas para minimizar os desastres, mas não é possível prevenir completamente esses sinistros.

O ambiente marinho é o mais afetado nos grandes desastres, pois geralmente os acidentes ocorrem durante o transporte dos produtos, quer sejam na exploração “*off-shore*” (mar) como “*on-shore*” (terra), neste caso devido ao rompimento de tubulações ou estuários e acidentes com os navios tanques. O Quadro 1.1 mostra alguns dos acidentes ocorridos no Brasil.

Os custos que envolvem as operações de limpeza em derramamentos justificam novos estudos sobre fontes alternativas de materiais sorventes locais, que podem incluir desde argilo-minerais (TEAS *et al.*,2001), fibras vegetais (CHOW, 1993; TOYODA; INAGAKI, 2003, WEI *et al.*,2003, ANNUCIANADO *et al.*,2005), bem como materiais poliméricos, como lã (RADETIC *et al.*,2005), e espumas de poliuretanos (DUOG; BURFORD, 2006), pois o custo de fabricação de fibras de materiais poliméricos pode chegar a US\$ 80-100 por kg (BANERJEE *et al.*,2006). Nesse contexto, vislumbra-se a possibilidade da utilização de materiais poliméricos de baixo custo, provenientes de reciclagem primária (rejeitos e aparas de produção) de produtos à base de poliuretanas flexíveis (espumas), que também são um grave problema ambiental nos grandes centros urbanos, visto que o consumo e produção destes materiais são estimados em 332,8 mil toneladas/ano (ABIQUIM, 2006), que na sua maioria são de produtos para indústria de móveis, colchões (54 % do mercado brasileiro em 2003 (ABIQUIM, 2004).

Os produtos à base de poliuretanos podem ser reciclados através de diferentes técnicas, entre elas as reciclagens mecânicas, químicas e energéticas (WIRPSZA, 1993). No entanto, devido aos vapores tóxicos gerados na incineração de espumas de PU, a incineração não é uma alternativa ambientalmente vantajosa. A reciclagem química muitas vezes não é economicamente viável e a mecânica, possui limitações práticas. Assim, a aplicação de rejeitos de espumas de PU em sistemas sorventes, pode ser uma alternativa de baixo custo em operações de limpeza durante os derramamentos de petróleo, quer seja em terra ou ambiente marinho, visto que esses materiais apresentam capacidade de sorção elevada, quando comparados aos sorventes comerciais à base de polipropileno. Entretanto, a reciclagem e o reuso

como sorventes representa um desafio, visto que fatores técnicos relativos ao descarte após recuperação de todo óleo devam ser avaliados.

Quadro 1.1 - Principais vazamentos de óleo no litoral brasileiro 1978 - 2002

<b>Fonte</b>	<b>Data</b>	<b>Local</b>	<b>Vol. Vazado (m<sup>3</sup>)</b>
N/T Brazilian Marina	Jan/1978	São Sebastião (SP)	6.000
Oleoduto S.Sebastião-Cubatão	Nov/1983	Bertioga (SP)	2.500
Barcaça abastecedora	Set/1994	Santos (SP)	450
N/T Marina	Mar/1985	São Sebastião (SP)	2.000
Oleoduto S.Sebastião-Cubatão	Mai/1988	São Sebastião (SP)	1.000
Oleoduto S.Sebastião-Cubatão	Ago/1989	São Sebastião (SP)	350
N/T Penélope	Mai/1991	São Sebastião (SP)	280
N/T Theomana	Set/1991	Bacia Campos (RJ)	2.150
Oleoduto S.Sebastião-Cubatão	Mai/1994	São Sebastião (SP)	2.700
Duto Petrobrás (DSTE-Ilha D' água)	Mar/1997	Baía de Guanabara (RJ)	2800
NM Smyi	Jul/1998	Santos (SP)	40
NT Maruim	Ago/1998	São Sebastião (RJ)	15
Baía de Guanabara	Jan/2000	Baía de Guanabara (RJ)	1292
Baía de Guanabara	Jun/2000	Baía de Guanabara (RJ)	392.000
Costa do Ceará	Ago/2000	Ceará (CE)	100.000
REPAR	Jul/2000	Araucária (PR)	4,24 x10 <sup>9</sup>
NT Virginia II	Nov/2000	São Sebastião (RJ)	91.57
Oceano Atlântico – Serra Mar	Fev/2001	Curitiba (PR)	5.28 x 10 <sup>7</sup>
Plataforma P 36	Mar/2001	Bacia Campos (RJ)	1.500
Transatlântico Caronia	Fev/2002	B. Guanabara (RJ)	50
N/T Brotas	Mai/2002	B. Guanabara (RJ)	16

FONTE: (ITOPF, 2005)

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 As Características do Petróleo

O petróleo (óleo-cru) no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. É uma mistura complexa de vários tipos de hidrocarbonetos, que podem ser agrupados em classes, tais como, hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, resinas (blocos agregados de compostos como piridinas, tiofenos, sulfóxidos e amidas), pré-asfaltenos, asfaltenos (agregados poliaromáticos, PAH), ácidos naftênicos, sulfetos, fenóis, (ácidos graxos e metalporfirinas) compostos oxigenados, sulfurados, aminados e elementos metálicos, tais como ferro, vanádio, níquel, entre outros.

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidades apreciáveis de gás (THOMAS *et al.*, 2001).

Na constituição do petróleo, a qual é dependente de fatores como origem, grau de maturação dos campos produtores, (rochas-reservatórios), sabe-se que a maior classe de compostos são os hidrocarbonetos saturados, os aromáticos, resinas e os asfaltenos. Desse modo, pode-se ter uma classificação desses óleos, de acordo com o teor desses hidrocarbonetos. O Quadro 2.1 indica a composição química de um petróleo típico.

Os constituintes de petróleo são separados por técnicas diversas, uma das mais simples é a utilização de diferentes solventes. Cada eluente (solvente puro ou mistura de solventes orgânicos) tem a capacidade de separar um tipo diferenciado de componentes do petróleo. O hexano arrasta os hidrocarbonetos saturados. A mistura hexano-tolueno tem a capacidade de separar os hidrocarbonetos aromáticos. Misturas contendo solventes de maior polaridade como tetrahidrofurano (THF), propanona e metanol separam compostos progressivamente mais



complexos. Esses compostos complexos representam estruturas com maior massa molar e contribuem para o aumento da viscosidade do óleo. Os asfaltenos representam um conjunto de substância de composição química complexa, contendo hidrocarbonetos polinucleares condensados (PHA), compostos contendo heteroátomos. Os pré-asfaltenos tem composição química semelhante, no entanto com as cadeias de carbono maiores do que as dos asfaltenos.

Quadro 2.1 - Composição química típica dos petróleos.

<b>Tipos de Hidrocarbonetos</b>	<b>%</b>	<b>Classes</b>	<b>Origem</b>
Normais	14	Parafínicas -75% de Parafinas	Nordeste Brasileiro
Ramificados	16	Parafínico-Naftênica-50-70% parafinas, > 20% de naftênicos	Bacia de Campos (RJ)
Cíclicos (naftênicos)	30	Naftênicos (> 70% de naftenicos)	América do Sul, Rússia e Mar do Norte
Aromáticos	30	Aromática intermediaria (>50% de aromáticos)	Oriente Médio (Arábia Saudita, Catar, Kuwait, Iraque, Síria e Turquia), África Ocidental, Venezuela, Califórnia e Mediterrâneo (Sicília, Espanha e Grécia)
			África Ocidental
			Canadá Ocidental, Venezuela e Sul da França
		Aromática-naftênica (>35 naftênicos)	
		Aromática -asfáltica	
Resinas e asfaltenos	10	-	-

FONTE: (adaptada de THOMAS *et al.*,2001)

As propriedades dos óleos-crus são importantes do ponto de vista do processo de refino. Esses óleos podem ser classificados de acordo com produtos obtidos durante o processo de destilação atmosférica e a 40 mm Hg (GARY; HANDWERK, 2001).

Entre as propriedades mais usuais reportadas na indústria petrolífera, abordaremos somente aquelas que são relevantes para a compreensão desse trabalho, que são as propriedades físico-químicas que podem influenciar as propriedades de sorção desses óleos nas espumas de PU, tais como são citadas a seguir nos próximos tópicos.

A composição química típica dos petróleos é variável, mas basicamente consistem em hidrocarbonetos simples (parafínicos) e hidrocarbonetos associados, desde aromáticos, poliaromáticos, além dos compostos nitrogenados, sulfurados e metálicos. Entre os óleos estudados essa composição pode variar de acordo com o *blend* que a refinaria processa. No Capítulo 3, Tabela 3.4 é mostrada a composição química e as propriedades dos óleos estudados.

A densidade do petróleo é expressa nos Estados Unidos em termos de densidade API. A Equação 2.0 mostra que a densidade específica refere-se a massa por unidade de volume a 60 °F quando comparada a da água a 60 °F. Nos óleos-cru a esses valores podem estar situados numa faixa de 10 a 50 °API.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\text{Densidade específica } 60/60^{\circ}F} - 131.5 \quad (2.0)$$

O teor de cloreto de sódio é um outro fator importante no processamento dos óleos, pois necessita do processo de dessalga, retirada do sal do óleo, o que representa um alto custo de processamento. Este teor não deve exceder a 10 lb/1000 bbl (1 lb/1000 bbl é aproximadamente 3 ppm) (GARY e HANDWERK, 2001).

O teor de cloreto de sódio pode também ser um fator determinante para a estabilidade das emulsões de petróleo.

A viscosidade é uma propriedade muito importante na caracterização de óleos, pois seu manuseio, comercialização e transporte dependem diretamente

desta propriedade. Os óleos possuem viscosidades diferenciadas de acordo com suas características físico-químicas.

O processo de sorção tem sua eficiência influenciada diretamente por esta propriedade, óleos com alta viscosidade possuem maior facilidade de ancoragem e retenção em sistemas poliméricos porosos em comparação a óleos menos viscosos.

A tensão superficial de um líquido está diretamente relacionada com a molhabilidade dos entre os diferentes substratos, do mesmo modo que a viscosidade. Através da equação de Washburn (Equação 2.1) pode-se prever que, em um meio poroso, a maior molhabilidade se dará pelo líquido cujo quociente de tensão superficial e viscosidade seja maior, para uma mesma temperatura. Então, abordaremos nesse trabalho como essa propriedade influenciará na capacidade de sorção para os óleos utilizados.

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\gamma a \cos \theta}{2\eta} \quad (2.1)$$

onde:  $l$  = deslocamento do líquido;  $t$  = tempo;  $\gamma$  = tensão superficial do líquido;  $a$  = diâmetro médio do poro;  $\eta$  = viscosidade do líquido;  $\cos \theta$  = cosseno do ângulo de contato do líquido com o sólido

## 2.2 O Petróleo e o Meio Ambiente

Produtos derivados de petróleo englobam uma ampla faixa de compostos distintos e sua recuperação (processo de retirada da rocha-reservatório), transporte, processamento e usos constituem-se em um potencial perigo à saúde humana e à ecologia terrestre. Durante a exploração, perfuração e produção são utilizados produtos químicos que poluem o ar, as águas e o solo (VAN DYKE, 1997).

Em todos os países produtores de petróleo os órgãos de proteção ambiental, tais como EPA, nos Estados Unidos e IBAMA, no Brasil, bem como os órgãos ligados à indústria do petróleo (API e ANP), Tratados Intercontinentais (OPA, OSHA) regulamentam as atividades petroquímicas e fornecem diretrizes de atuação para proteger o ecossistema, bem como a saúde humana. Entretanto, nem todos os

acordos conseguem diminuir os riscos ligados às atividades petrolíferas e petroquímicas e grandes acidentes são relatados na literatura (MENICONI *et al.*, 2002; SRINIVASA; WILHELM, 1997; PROCTOR *et al.*, 1984; GALT *et al.*, 1991)

Os componentes orgânicos naturais do petróleo geralmente apresentam algum grau de solubilidade. Entre estes compostos mais solúveis podemos citar os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos, fenóis, entre outros). Os óleos possuem um amplo espectro de propriedades físico-químicas distintas e que devem ser consideradas numa situação de derramamento e posterior limpeza. Essas propriedades podem variar consideravelmente entre os diferentes tipos de óleos. Em um derramamento de óleo específico, os valores de viscosidade, volatilidade e densidade, por exemplo, afetam a taxa de espalhamento, evaporação e dispersão numa coluna de água. (JAMES, 2002). Como todos os poluentes, o óleo está sujeito ao processo de advecção (mecanismo de transporte de contaminantes ocasionado pelo fluxo de água e difusão), transporte de massa de uma espécie causada pelo gradiente de concentração da mesma, e como é menos denso que a água, flui na superfície e são afetados pela ação dos ventos, ondas e correntes marítimas.

O espalhamento é o mais importante estágio em um derramamento de óleo. Pode ser descrito como um aumento da área de óleo sobre a água sob forças gravitacionais, viscosidade e tensão superficial (JAMES, 2002).

O processo de evaporação é um outro importante processo que necessita ser incluído quando numa situação de derramamento de óleos: nos primeiros dias cerca de 10-75% da massa de óleo pode evaporar, dependendo do clima e do tipo do óleo, se é leve ou pesado.

Emulsões de água em óleo (W/O) ou “*mousses*” são formadas quando as condições de grande energia de mistura estão envolvidas. Quando comparados ao óleo original, a emulsão é muito maior em volume, mais densa e mais sólida e possui uma viscosidade muito alta, o que inibe o espalhamento e a evaporação dificultados os processos de limpeza. A estabilidade da emulsão é o mais importante fator que determinará o processo de limpeza durante o derramamento

Nos últimos anos, a Petrobras tem desenvolvido estratégias operacionais, tanto no que se refere à exploração, extração, expansão de mercado, quanto ao

gerenciamento operacional da segurança e meio ambiente. No entanto, apesar deste programa já implantado desde 2000, não impediu que grandes acidentes envolvendo a sua cadeia de produção ocorressem (MENICONI *et al.*, 2002).

Em 18 de junho de 2000, aproximadamente 340.000 galões ( $1.300\text{m}^3$ ) de óleo marinho (MF-380) foram derramados na Baía de Guanabara (RJ), em consequência de um rompimento de oleoduto na Refinaria Duque de Caxias (RJ). Grande parte desse óleo afetou ecossistemas, como manguezais e praias do litoral fluminense. O conhecimento do tipo de óleo (% de n-alcenos, mistura complexa de hidrocarbonetos (UCM) e aromáticos policíclicos (PAH) bem como das propriedades, tais como, densidade relativa, viscosidade, entre outras fizeram com que 21% de evaporação ocorresse em 72 horas. O conhecimento das propriedades serviu também para identificar qual a origem do óleo (Bacia de Campos), bem como elaborar um plano de contenção e remediação dos ecossistemas afetados.

Em um outro acidente em julho de 2000, cerca de  $4.000\text{ m}^3$  de óleo cru (41º API) foram derramados nos Rios Iguaçu e Barigüi, Araucária (PR), provenientes do rompimento do oleoduto na área de Refinaria Presidente Vargas-REPAR. Novamente, o conhecimento das características do óleo auxiliou na remediação das consequências do derramamento que afetou o ecossistema e vizinhanças da região metropolitana de Curitiba e Bacia do Iguaçu.

A caracterização do óleo derramado e seu subsequente monitoramento e como ele afeta o ambiente no todo é importante para assegurar às populações medidas de controle de risco e amenizá-los o máximo possível.

O Quadro 2.2 mostra um sumário dos processos que ocorrem em um derramamento de óleo.

Quadro 2.2 - Sumário dos processos dominantes numa situação de derramamento de óleo

Processos	Importância	Tempo de atuação dominante	Dependência
Espalhamento	Extensão da área		Gravidade, tensão superficial, inércia, viscosidade e tamanho e distribuição da gota, difusão por cisalhamento.
Flutuação	Passagem sobre grandes áreas/volume de água	Primeiras horas	Área do derramamento, espessura do filme de óleo, pressão de vapor do óleo (função da composição e da temperatura), coeficiente de transferência de massa (basicamente como função da velocidade do vento)
Dissolução	Perda de cerca de 1% (massa) e pode ser importante do ponto de vista toxicológico.	Pouco após o derramamento	Coeficiente de dissolução de transferência de massa (baixo), solubilidade (pequena em água-presença de hidrocarbonetos solúveis).
Dispersão (emulsão óleo-em-água)	Desde 1-15 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a 1-2 $\text{mg.l}^{-1}$ do topo até 10 m da coluna de água.		Estado da água do mar (ação cisalhante dos ventos e quebrar das ondas).
Emulsificação (emulsão água-em-óleo)	Até 80% de água em óleo; aumento da viscosidade e volume, densidade começa similar a da água do oceano.		Turbulência, temperatura e composição do óleo (presença de certos constituintes que favoreçam a formação de <i>mousse</i> ).
Fotólise	Lenta formação de espécies oxigenadas polar em água, que afetam o espalhamento e a formação do <i>mousse</i> e contribuem para a carga tóxica do óleo na coluna de água.	Pode iniciar após uma semana ou mais após o derramamento	Presença de luz solar/nuvens, ininterruptamente até a noite.
Sedimentação	Raramente esperado em condições de degradação em água geladas; submergência temporária no topo da coluna de água que pode ocorrer em consequência da sobrelavagens das ondas em alto mar.  Pode ocorrer com óleo associado à matéria orgânica		Aumento da densidade como resultado do processo de degradação; associações com matéria particulada suspensa e material fecal.
Biodegradação	É possível que o definitivamente mais dissolvido do que o óleo disperso.	Após aproximadamente 3 meses e pode persistir por anos	Hidrocarbonetos diluídos e degradabilidade; conteúdo de nutrientes e oxigênio na água; local do derramamento (mar aberto ou zona costeira)

FONTE: (SEBASTIÃO; GUEDES SOARES, 1995)

## 2.3 Os Materiais Sorventes e Fenômeno da Sorção

Os mecanismos envolvidos na sorção incluem a adsorção e a absorção. A sorção é um termo geral utilizado para designar os processos de absorção, adsorção e dessorção.

A adsorção é um processo em que moléculas ou átomos de uma fase interpenetram uniformemente com os átomos de uma outra fase para formar uma solução (gás-gás, líquido-líquido, gás-líquido) com esta segunda fase. A adsorção envolve a acumulação entre fases ou a concentração de uma determinada substância ou classe de compostos em uma superfície ou interface e é um processo que está baseado na afinidade química entre o sorvente e sorvato através de uma grande área específica (WEBER *et. al.*, 1991). Portanto, adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluída são seletivamente transferidos para a superfície de um sólido (KELLER *et al.*, 1987). Por outro lado a absorção ocorre principalmente por ação da capilaridade e mecanismos de sucção nas operações envolvendo remoção de óleo por sorventes porosos (RIBEIRO, 2000).

A sorção de compostos orgânicos ocorre por meio dos dois mecanismos, sendo função do grau de hidrofobicidade, porosidade, estrutura molecular e do volume e área superficial do material sorvente. Por esses motivos, a hidrofobicidade e a capilaridade são fatores determinantes na escolha de materiais sorventes de petróleo e derivados. Durante as operações de limpeza, quando os materiais são dispostos sobre a superfície contaminada (óleo-água), diferenças na polaridade dos sorvatos causam uma competição (seletividade) entre os mesmos. Desse modo, o sorvente deverá ser molhável pelo composto hidrofóbico e, preferencialmente, não molhável ou pouco molhável pela água (ADAMSON, 1990; HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1986). Entretanto, na maioria dos sorventes, a fase contínua é sorvida via sucção capilar.

A hidrofobicidade das moléculas orgânicas é dependente da estrutura molecular, no qual devem estar presentes grupos lipofílicos, tais como radicais parafínicos ou aromáticos e grupos hidrofílicos ou polares, como hidroxilas e carboxilas (SUZUKI, 1997).

Outras características relevantes ao processo são: o tempo de retenção dos compostos apolares, a cinética do processo, a flutuabilidade (em alguns casos), a recuperação do contaminante derramado, a capacidade de sorção, a possibilidade de reutilização do sorvente e a sua biodegradabilidade (CHOI; CLOUD, 1992).

### **2.3.1 Cinética e Dinâmica da Sorção**

Na utilização industrial de sorvente, a dependência do tempo da sorção sobre superfícies sólidas é denominada cinética de sorção. A cinética de sorção é determinada pelos seguintes estágios:

- Difusão das moléculas a partir do interior da fase através dos espaços da interface, também chamada de difusão externa;
- Difusão de moléculas dentro dos poros, difusão interna;
- Difusão de moléculas na fase da superfície, difusão superficial;
- Processos elementares de adsorção/dessorção.

A difusão em microporos tem a característica de difusão ativada, a qual geralmente é descrita por soluções específicas da segunda Lei de Fick (KARGER; RUTHVEN, 1993). Antes das espécies sorvidas poderem entrar nos microporos é necessário vencer as barreiras de superfície (BULOW, 1985). No geral, pode-se assumir que a taxa total de um processo cinético é determinada pela taxa do processo mais lento. Entretanto, modelos multidispersos oferecem uma descrição quantitativa mais precisa (BULOW, 1991).

Os processos de difusão em sólidos multiporosos (multidispersos) são sempre complicados pelos efeitos de peneiras moleculares e difusão ativada. No primeiro caso, a adsorção em poros menores é excluída porque as moléculas do adsorvato são muito grandes para penetrarem nos elementos de volumes pequenos. A Figura 2.1 mostra um esquema do processo de adsorção em sistemas porosos.

A difusão ativada ocorre quanto à dimensão das moléculas do adsorvato são apenas ligeiramente menores que o diâmetro do poro. Conseqüentemente, em baixas temperaturas as moléculas do adsorvato não têm a energia cinética suficiente para entrar nos poros. A difusão ativada é confirmada quando, através da isoterma



de alta temperatura, o tempo de equilíbrio é reduzido. Nesses casos, a resistência à penetração na superfície pode atuar como determinante da taxa de sorção.

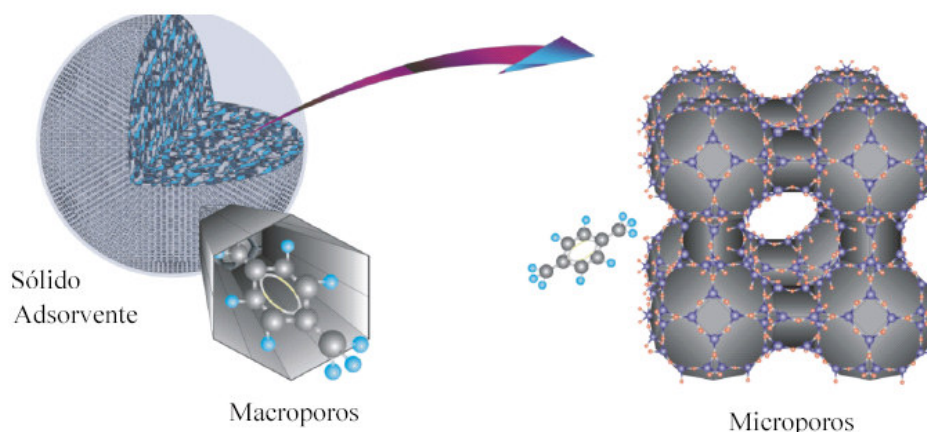


Figura 2.1 - Esquema do processo de adsorção em grandes e pequenos  
(SCHWANKE, 2003)

Para sólidos não-porosos ou macroporos (poros  $>50$  nm), a difusão interna pode ser negligenciada. Nesse caso, a cinética de adsorção é determinada pelo processo de difusão externa e adsorção e dessorção molecular. O modelo cinético de Langmuir baseado no modelo ideal de monocamada provou ser não-realístico para a maioria dos sólidos heterogêneos. Por outro lado, as teorias cinéticas de adsorção e dessorção são tecnologicamente extremamente importantes porque a difusão de partículas adsorvidas na superfície de sólidos é um fenômeno de grande importância em catálise, metalurgia, microeletrônica, ciência dos materiais, processos de separação e em outras aplicações tecnológicas.

Uma característica fundamentalmente importante de sorventes industriais é a sua alta porosidade e geralmente grandes superfícies, assim como sítios específicos de sorção. É por isso que as suas principais características lidam com o volume total de poros, a distribuição do tamanho de poros em relação ao diâmetro do mesmo e área específica. Outras características de importância prática como a densidade do meio (fase de volume), a resistência à compressão e a resistência ao atrito são relevantes (ROUQUEIROL *et al.*, 1993). A maioria dos sorventes sólidos de

importante aplicação industrial tem uma estrutura complexa de poros que consiste em poros de diferentes tamanhos e formas.

Microporos proporcionam um aumento considerável na capacidade de adsorção porque o seu volume inteiramente acessível pode ser considerado como local de adsorção. A adsorção em microporos é essencialmente um processo de preenchimento do poro no qual o seu volume é o fator determinante. Ao contrário dos microporos, nos macros e mesoporos o mecanismo de adsorção aceito é o “camada-por-camada” (DABROWSKI, 2001).

A aplicação de adsorventes sólidos e catalíticos necessita de caracterizações multivariadas que envolvem a determinação da sua composição química, cristalográfica e da sua estrutura geométrica. Depende também de propriedades mecânicas e de superfície e da função de distribuição de energia, assim como a distribuição da forma e o tamanho dos poros pelo material.

As funções citadas anteriormente caracterizam uma heterogeneidade global da energia em sólidos. Sua interpretação física é um processo complexo, mas quando associadas com outras medidas, independentes como calorimetria, espectroscopia e outras, fornecem detalhes importantes nas correlações entre a distribuição de energia dos sítios de adsorção e sua natureza química (JANONIEC, 1983).

Várias técnicas modernas nos dão informações distintas sobre as propriedades físico-químicas desses sólidos: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X, espectroscopia eletrônica de elétrons Auger (AES), ressonância magnética nuclear (RMN) e outras.

Embora a importância dessas técnicas aumente constantemente, os dados de adsorção e dessorção são amplamente usados porque nos fornecem informações sobre o comportamento de um sólido relacionado a um adsorvato específico (DABROWSKI, 2001).

A maioria dos processos de sorção depende mais da ação física do que da sorção química. A sorção física envolve forças intermoleculares relativamente fracas. As forças envolvidas são do tipo van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas (polarização, dipolos e quadripolos). As forças de van der Waals estão

sempre presentes e as eletrostáticas são significativas no caso de adsorventes com estrutura iônica como zeólitas.

A sorção química envolve, essencialmente, a formação de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. No entanto, há muitos casos intermediários que nem sempre são passíveis de categorização sem equívocos.

A aplicação mais recente da adsorção é como um meio de separar misturas em duas ou mais correntes, cada qual enriquecida com o componente valioso que será recuperado. Esse processo ganhou importância como técnica alternativa e complementar do processo de destilação. Contudo, para um processo de adsorção ser desenvolvido em escala comercial, precisa da disponibilidade do adsorvente na quantidade certa, com custo compatível. Esses fatores estimularam o estudo dos fundamentos da adsorção e as pesquisas de desenvolvimento de novos adsorventes. Os primeiros processos de adsorção utilizavam principalmente carvão ativado e sílica gel. No entanto, o desenvolvimento dessa técnica como processo de separação, só foi possível através do aprimoramento dos adsorventes chamados de peneiras moleculares, principalmente as zeólitas sintéticas (RUTHVEN, 1984).

No desenvolvimento em escala comercial dos processos de sorção alguns critérios importantes devem ser analisados. Dentre eles, estão a disponibilidade e o custo do adsorvente, a possibilidade de regeneração do adsorvente e a configuração do processo (CRITTENDEN, 1988).

O projeto de um equipamento de adsorção requer a seleção de um adsorvente com dados de sua capacidade de equilíbrio e informações a respeito da transferência de massa na superfície ou nos seus poros. As informações descrevendo o equilíbrio são obtidas à temperatura constante, são chamadas de isotermas de adsorção e fornecem a quantidade de fluido adsorvido por unidade de massa do sólido. A descrição da taxa de transferência de massa do adsorvente pode ser obtida através das curvas de ruptura (curvas de concentração *versus* tempo).

### **2.3.2 Os Mecanismos de Transporte em Sistemas Porosos**

Pelo fato do sistema em estudo nessa tese estar baseado em fenômenos de transporte em sistemas poliméricos porosos, dar-se-á ênfase aqui aos fenômenos com as características desses meios.

O transporte de substâncias através de um meio poroso é governado por uma variedade de mecanismos físico-químicos, que dependem do fluxo da substância e sua concentração local, das condições ambientais, da estrutura e dimensões dos poros, do nível de saturação do sistema de poros e da temperatura. Estes mecanismos podem atuar simultaneamente, o que torna mais complexo o estudo e a definição de um modelo.

Os mecanismos de transporte mais importantes são a permeabilidade, a difusão, a absorção ou a combinação entre eles. A absorção capilar é a mais comum, seguida pela difusão e a permeabilidade.

#### **2.3.2.1 Estrutura e Dimensões dos Poros**

Entre os fatores que mais influenciam os mecanismos de transporte de substâncias no material poroso estão a estrutura e as dimensões dos poros, que são características gerais dos materiais, uma vez que a concentração da substância, as condições ambientais e as microcavidades são condições particulares de cada caso.

Por estrutura dos poros entendem-se o tipo, a quantidade de poros e a distribuição dos mesmos por tamanho. Pode-se adotar uma classificação mais geral em função do tamanho e da conexão entre eles, sendo mais prático classificá-los como macroporos, poros capilares e microporos. São os poros capilares e os macroporos que têm importância em relação à estabilidade dimensional. Além das características dos poros, a análise da conexão entre eles e a tortuosidade são também importantes para a definição de sua estrutura. Em relação à conexão entre os poros eles podem ser interconectados, ilhados, cerrados e poros cegos, sendo que, somente os interconectados participam do transporte das substâncias.

### 2.3.2.2 Permeabilidade

A permeabilidade de um material se caracteriza por sua resistência em deixar-se atravessar por um fluido submetido a um gradiente de pressão. As espumas podem ser caracterizadas através do coeficiente de permeabilidade, seja ante a água, líquido ou aos gases. O fluxo de líquidos nas espumas tem grande influência nos poros e a interface entre a matriz do polímero, o fluxo de água circula através dos poros capilares interconectados. Para um determinado líquido, o coeficiente de permeabilidade pode ser determinado com o emprego da equação desenvolvida a partir da lei de DARCY (Equação 2.2)

$$K_w = \frac{V}{t} \cdot \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{\Delta H} \quad (2.2)$$

onde:  $K_w$  = coeficiente de permeabilidade da água (m/s);  $V$  = volume de água (m<sup>3</sup>) que flui durante o tempo  $t$ ;  $t$  = tempo (s);  $l$  = espessura (m);  $A$  = área penetrada (m<sup>2</sup>)  
 $\Delta H$  = pressão hidrostática (m)

### 2.3.2.3 Difusão

A difusão é a transferência de massa por movimento aleatório de moléculas ou íons na solução dos poros, desde as regiões com altas concentrações até regiões com baixas concentrações da substância que difunde. A taxa de transferência de massa através da unidade de área de uma seção pode ser determinada pela Equação 2.3:

$$F = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A} \quad (2.3)$$

onde:  $F$  = fluxo de massa (g/m<sup>2</sup> .s);  $m$  = a massa de substância que flui (g);  $t$  = tempo (s);  $A$  = área (m<sup>2</sup>).

Esta taxa é proporcional ao gradiente de concentração  $dc / dx$  e ao coeficiente

de difusão  $D$ . Esta relação pode ser expressa através da primeira lei de difusão de FICK para processo estacionário, conforme Equação 2.4:

$$F = D \cdot \frac{(\partial C)}{\partial x} \quad (2.4)$$

onde:  $D$  = coeficiente de difusão ( $m^2/s$ );  $C$  = concentração ( $g/m^3$ );  $x$  = distância ( $m$ )

O coeficiente de difusão para os sólidos é uma propriedade característica do material e descreve a transferência de uma substância particular. Para os materiais,  $D$  depende do tempo e em alguns casos da temperatura. Quando o processo de difusão não é estacionário, a equação se deduz a partir da última equação, considerando o fluxo unidirecional. A equação assim derivada se denomina segunda lei de FICK, e descreve a troca de concentração para um elemento com o tempo  $t$ , conforme Equação 2.5

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \partial \left( D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.5)$$

onde :  $D$  = coeficiente de difusão ( $m^2/s$ );  $C$  = concentração ( $g/m^3$ );  $x$  = distância ( $m$ ).

Para estudar o fenômeno da difusão, recorre-se a métodos de difusão e de migração. Em cada um destes métodos, os ensaios podem ser estacionários ou não estacionários, dependendo se for alcançado um regime estacionário de movimento de partículas em difusão através do corpo de prova, ou não.

Durante os últimos 30 anos, as difusões de solventes orgânicos através de materiais poliméricos têm sido extensamente investigadas, mas toda atenção tem sido dada na correlação entre as propriedades de difusão e as propriedades características da difusão molecular (GEORGE; THOMAS, 2001).

A difusão de solventes orgânicos através de copolímeros em bloco de poliuretano é um caso particular com interesses e potencial de aplicação em vários

campos como revestimentos, biomateriais, embalagens e processos de separação por membranas (BROWN; PARK, 1970; BARRER; CHIO, 2001).

#### 2.3.2.4 Absorção Capilar

A sucção capilar ou absorção é o processo no qual os líquidos, particularmente a água, podem ser transportados num material através dos poros capilares devido à tensão superficial. O transporte é influenciado em parte pela viscosidade, pela densidade e pela tensão superficial do líquido, em parte pela estrutura dos poros e pela energia superficial característica do sólido. A absorção no estado estacionário pode ser determinada pela Equação 2.6:

$$W = W_t \left( \frac{t}{t_1} \right)^n = M_w \cdot t^n \quad (2.6)$$

onde :  $W$  = absorção de água por unidade de tempo ( $m^3/m^2$ );  $W_t$  = absorção de água por dado tempo  $t_1$ ;  $t$  = tempo de duração da absorção de água (s);  $n = 0,5$  (para água)  
 $M_w$  = coeficiente de absorção de água ( $m/s^{0,5}$ ), determinada por  $W_1/t_1^n$

O teor de umidade do material tem uma grande influência na sucção capilar. O aumento da umidade dos poros gera um aumento no gradiente de absorção de água, portanto, o coeficiente de absorção diminui. Podem ser usadas várias montagens para simular as diversas situações em que a absorção pode ocorrer. Geralmente, mede-se o aumento de massa por unidade de área em contato com a água ou líquido de interesse, ao fim e em determinados intervalos de tempo. Por vezes, mede-se a altura da ascensão capilar. Tal como a permeabilidade aos gases, o resultado do ensaio depende do estado de umidade do corpo de prova.

## 2.4 Tipos e Características dos Materiais Sorventes

Os sorventes podem ser classificados em sintéticos ou naturais. Características desejáveis para materiais sorventes incluem facilidade de aplicação, altas taxas de sorção, baixas densidades ( $< 1 \text{ g.cm}^{-3}$ ), boa capacidade de retenção e reuso.

Sorventes sintéticos como os poliuretanos, polietilenos, fibras de polipropileno e poliamida, apesar de custo relativamente alto de obtenção e baixo taxas de degradabilidade, têm sido utilizados com algumas vantagens em processos de limpeza em derramamentos de petróleo e derivados, pois chega a absorver até 70 vezes o seu peso em óleo. Em alguns casos, podem ser limpos e reutilizados, são considerados como adsorventes para sistemas de líquidos em superfícies.

Sorventes naturais são materiais extraídos da própria natureza e são classificados em sorventes naturais orgânicos e inorgânicos. Os sorventes naturais foram os primeiros materiais a serem empregados em controle de operações de limpeza em derramamentos, principalmente de petróleo. Eles possuem vantagens como baixo custo e abundância e desvantagens como baixo grau de absorção, maior mão-de-obra para utilização e maior volume comparados aos sorventes sintéticos.

Os sorventes inorgânicos naturais são produtos de origem mineral, tais como, argilas, silicatos, micas, cinzas vulcânicas, entre outros. São materiais de custo relativamente baixo e abundante, podendo absorver de 4 a 20 vezes o seu peso em óleo e possuem ainda a característica de serem biocompatíveis.

Os sorventes orgânicos naturais são aqueles provenientes de fontes de origem lignocelulósica, como fibras de palha, milho, algodão entre outros. Apresentam baixo custo de produção e são abundantes, e geralmente são incinerados após utilização como sorventes. Eles podem absorver entre 3 a 15 vezes os seus peso em óleo.

O Quadro 2.3 mostra os diferentes tipos de materiais sorventes e as suas capacidades de sorção para diferentes tipos de produtos petroquímicos.



Quadro 2.3 - Capacidade de sorção de produtos de diferentes sorventes aplicados a petroquímicos.

<b>Material</b>	<b>Tipo de óleo</b>	<b>Capacidade de Sorção (vezes)</b>	<b>Forma</b>
Resíduos de fibra celulósica	Óleo-cru	7	Esponjas
Polímero de álcool-uretana-isocianato	Óleo Motor	34,4	Granular
Polipropileno	Óleo-cru	7	Dispositivo
Polipropileno	Óleo leve	10	Manta
Polipropileno	Óleo de ciclo leve e óleo pesado	4,5	Não-tecido
Fibra celulósica	Óleo-cru pesado	5	Granular
Perlita expandida	Óleo-cru	Acima de 3,2	Granular
Grafite expandida	Óleo-cru	80	Dispositivo
Álcool polivinílico /polipropileno	Óleo motor	2	Pó
Acetato de celulose	Óleo-cru	9	Dispositivo

FONTE: (ADEBAJO *et al.*,2003)

## 2.5 Os Poliuretanos

Os poliuretanos (PU) foram primeiramente produzidos e investigados por Otto Bayer em 1937. São polímeros na qual a unidade repetitiva (mero) possui grupos uretana. As uretanas são derivadas do ácido carbâmico, o qual existe somente na forma de éster (DAMBROW, 1957). Variações nos grupos R e substituintes no átomo de hidrogênio da amida produzem múltiplas uretanas (HOWARD, 2002). Entretanto todos poliuretanos possuem unidades repetitivas de grupos uretanas e outros grupos, como uréia, éster, éter e aromáticos (SAUNDERS; FISCH, 1964). A adição desse grupo funcional pode resultar em várias espécies de uretanos no polímero. A ligação uretano resulta diretamente da reação do isocianato, NCO com álcoois ou água (DAMBROW, 1957; KAPLAN *et al.*,1968). Um exemplo típico de uma poliuretana comercial é mostrado na Figura 2.2.

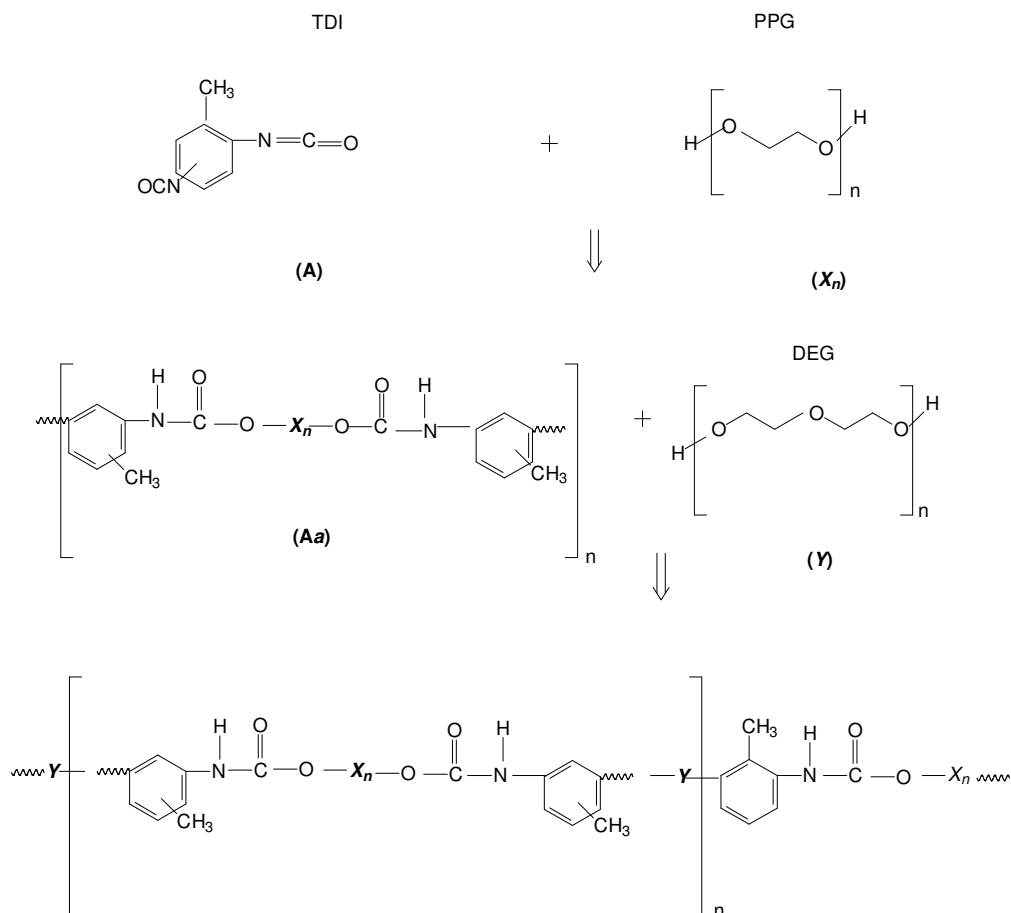


Figura 2.2 - Reação de obtenção simplificada de um PU comercial.

Copolímeros de poliuretanos consistem em segmentos flexíveis (poliéter ou poliéster alifático) alternados com segmentos rígidos (uretano aromático), os quais exibem duas fases morfológicas distintas dos segmentos incompatíveis (WIRPSZA, 1993; ZHU; LI, 2005). Estes fatores influenciam na separação de fases e incluem diferenças de polaridade dos segmentos, comprimento dos segmentos, cristalinidade desses segmentos, interações intra e intersegmentos, tais como ligações de hidrogênio, composição e massa molar. A elasticidade, a dureza e outras propriedades físicas desses materiais são extensamente determinadas pelo tamanho, cristalinidade e interconectividade entre os domínios rígidos, bem como a natureza da interface dominante na mistura entre os segmentos rígidos e o segmento da fase flexível.

Na massa polimérica estrutural de PU considera-se como domínio microcristalinos (segmentos rígidos) separados por segmentos amorfos, randômicos e regiões enoveladas (segmentos flexíveis). O isocianato e a cadeia principal são as regiões rígidas e os segmentos flexíveis são os grupos poliéter ou poliéster (RZESZUTEK; CHOW, 1998).

Os poliuretanos (PU) são polímeros extremamente versáteis. São aplicados em ampla gama de materiais com propriedades diversas. Esses polímeros podem ser encontrados sob a forma de elastômeros, fibras e espumas, podendo ainda apresentar biocompatibilidade (COUTINHO; DELPECH, 1999).

Estes polímeros são sintetizados por uma reação de poliadição em etapas, basicamente a partir de compostos hidroxilados (OH) e isocianatos (NCO), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois. Quando a funcionalidade de um ou ambos os reagentes é maior que dois, poliuretano ramificados ou reticulados são obtidos.

Na produção de espumas de poliuretanas, o uso de agentes surfactantes é essencial. Eles agem durante a formação do processo de formação das espumas e são responsáveis pela estabilização da dispersão de compostos imiscíveis nos componentes reacionais, promovem a nucleação das bolhas durante a mistura, estabilizam as bolhas de gás no crescimento da espuma, previnem o colapso das espumas por redução do *stress* (VILAR, 2002).

Entre os produtos utilizados na síntese de poliuretanos, temos os polióis poliéteres e/ou poliésteres, isocianatos, cargas, extensores de cadeia e agentes retardantes de chama. Nas formulações, o teor de cada um dos constituintes irá influenciar nas propriedades finais dos produtos. Nesse trabalho, daremos ênfase somente aos componentes principais utilizadas na produção das espumas, como polióis, isocianatos, extensores de cadeia e agentes surfactantes.

### **2.5.1 Os Polióis**

O termo polioli é a abreviação para os álcoois polifuncionais. São compostos oligoméricos (di ou polihidroxilados) os quais, juntamente como os isocianatos, são componentes essenciais para a formação dos poliuretanos. Nas espumas flexíveis

convencionais fabricadas em bloco, normalmente os polióis poliéteres possuem fucionalidade entre 2 e 3 , massa molar entre 3000 e 6000 g.Mol<sup>-1</sup> e são obtidos pela reação entre um triol com óxidos de propileno. A quantidade e posição do óxido de etileno na cadeia do polioliol têm grande influência nas suas propriedades, e uma variação entre 5% e 15% e se aumentado pode resultar em maior hidrofilicidade do polioliol (VILAR, 2002)

Os compostos de baixa massa molar, tais como o glicol etilênico, glicerina, butanodiol e trimetilpropano, atuam como extensores de cadeia ou agentes de ligação cruzada (VILLAR, 2002).

### **2.5.2 Isocianatos**

O isocianato mais utilizado em espumas flexíveis em bloco é o diisocianato de tolueno (TDI), o qual consiste numa mistura de isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções 1:4. Algumas propriedades físicas da espumas sofrem influências da relação entre os isômeros TDI, devido à diferença de reatividade entre os dois grupos NCO presentes nas posições 2 e 4 do anel aromático.

### **2.5.3 Surfactantes e Agentes de Expansão**

O controle da densidade das espumas flexíveis é feito principalmente, através das quantidades empregadas de água e agentes de expansão auxiliar, sendo usual pigmentar a espuma para identificar as diferentes densidades. O uso de água como agente de expansão, resulta na formação de segmentos rígidos de poliuréia e conseqüente aumento da dureza da espuma. Os agentes de expansão auxiliar, como o cloreto de metileno, acetona e CO<sub>2</sub> são utilizados para a obtenção de espumas de baixa densidade, mais macias.

Os surfactantes são essenciais na manufatura de muitos PU, pois promovem a mistura de reagentes poucos miscíveis. São particularmente usados nos PU celulares, os quais atuam no controle do tamanho das células, estabilizando as bolhas formadas durante a nucleação, e auxiliando o crescimento da espuma através da redução das tensões nas paredes finas dos materiais celulares

poliuretanos. Os surfactantes à base de silicone, tais como: poli (imetilsiloxano), e o poli (fenilmetilsiloxano) são muito utilizados para a produção de espumas de PU flexíveis em blocos, ou moldadas (VILAR, 2002).

As espumas de PU utilizam além de isocianatos, polióis e demais aditivos, agentes surfactantes e agentes de expansão. Estes agentes são necessários para a obtenção dos PU celulares. É utilizada água, pois esta reage com os isocianatos liberando gás carbônico. O agente de expansão auxiliar mais usados para as espumas flexíveis é o cloreto de metileno.

#### **2.5.4 Extensores de Cadeia**

Os extensores de cadeia ou agentes de cura e os reticuladores são polióis ou poliaminas de baixa massa molar. Estes reagem com diisocianato para formar segmentos rígidos de PU (álcoois) ou de poliuréia (aminas), que podem segregar, resultando em aumento no módulo e na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

#### **2.5.5 Propriedades que Caracterizam as Espumas**

Várias propriedades podem caracterizar espumas de PU. Entretanto nesse trabalho, serão consideradas somente as propriedades que interferem na sorção das espumas flexíveis, visto que é o objeto em estudo. Entre essas propriedades, podemos ressaltar estrutura celular, densidade, morfologia, propriedades químicas, físicas e mecânicas.

##### **2.5.1.1 Estrutura Celular (Isotropia e Anisotropia)**

A estrutura celular tem grande influência nas propriedades da espuma. Pode-se descrever a estrutura celular como formada por um esqueleto e paredes que suportam a construção da espuma. As propriedades deste modelo dependem do tamanho das células e especialmente do seu formato. As células esféricas exibem as mesmas propriedades em todas as direções. As células, contudo, podem ser

alongadas (elípticas) na direção do crescimento da espuma. A espuma então apresentará propriedades diferentes nos dois sentidos principais e será anisotrópica.

A estrutura celular, tais como formação de células transversais, tamanho das células e distribuição de tamanhos, influencia significativamente a deformação das espumas de PU. Uma estimativa do número de células por unidade de comprimento pode ser feita com o uso de um microscópio ótico (MO). A visão ampliada do interior da estrutura celular é obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual reproduz as relações tridimensionais das células transversas e as membranas celulares. Alguns autores têm estudado as correlações das propriedades mecânicas, com o auxílio de modelos baseados nos parâmetros da estrutura celular, observando que os resultados experimentais freqüentemente estão em concordância com os valores deduzidos teoricamente (GONG *et al.*, 2005).

As espumas podem ser consideradas como um tipo de emulsão na qual a fase dispersante é um gás, sendo necessário algum componente surfactante presente para dar estabilidade à emulsão. Consistem de bolhas esféricas separadas por um filme líquido muito fino. Algumas espumas têm sido chamadas de “*kugelschaum*” (bolas de espumas) por Manegold (ADAMSON, 1990). Um segundo tipo de espuma pode conter principalmente gás condensado separado por um filme fino ou lâminas. As células são poliédricas na sua forma, e a espuma pode ter essa forma geométrica mais ou menos poliédrica, sendo algumas chamadas de “*polyederschaum*” (espumas poliédricas).

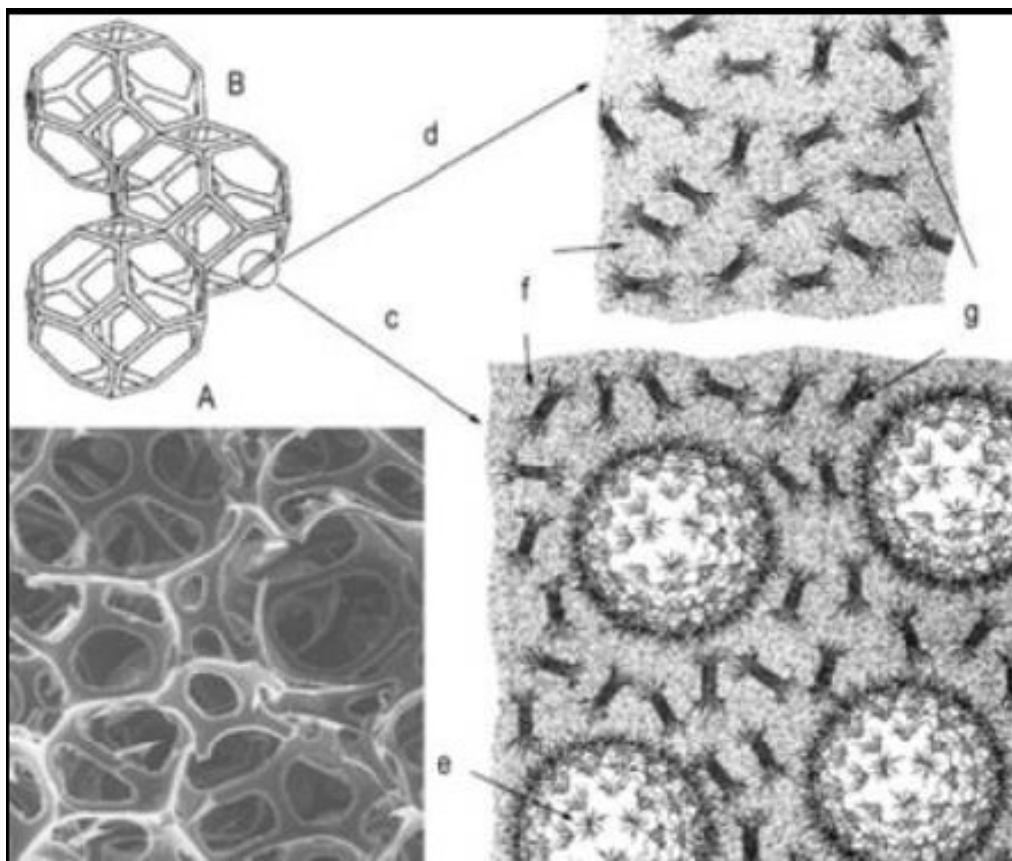
#### **2.5.1.2 Estrutura Celular (Fração de Células Abertas e Fechadas)**

O teor de células abertas e fechadas afeta diversas propriedades físicas importante, especialmente a condutividade térmica, permeabilidade ao vapor de água e absorção de água. Esse teor é determinado pelo volume de ar deslocado por uma espuma de dimensões conhecidas. Dependendo do agente de expansão utilizado, as células podem ser abertas ou fechadas e, em alguns casos, mistas. Células pequenas têm um diâmetro menor que 0,25 mm e as células grandes

apresentam valores maiores que 0,5 mm. Nas espumas rígidas, as células fechadas, especialmente aquelas que contêm o triclorofluormetano (CFM-11), têm um coeficiente de condutividade térmica extremamente baixo, possuindo, todavia, baixa absorção de som. Entretanto, nas espumas de PU flexíveis é utilizado outro agente de expansão, tal como cloreto de etileno, e são produzidas espumas de grande teor de células abertas. Nestes casos, espera-se que os processos de difusão e fluxo não sejam impedidos pelas paredes das células, como é o caso das espumas rígidas. O teor de células abertas e fechadas pode influenciar nas taxas de sorção, agindo em conjunto com os outros fatores, é interessante a avaliação desse parâmetro nas espumas usada como sorventes. Entretanto, esse parâmetro não foi avaliado, visto que outras características, como a porosidade e área superficial são mais importantes na caracterização de sistemas sorventes.

A Figura 2.3 apresenta a morfologia microscópica das espumas de poliuretano flexíveis convencionais, obtidas com alto e baixo teor de água. O polímero (membranas sólidas) está distribuído na união das interfaces e entre as paredes das células, sendo o resto da espuma preenchido com ar. Cada célula ou unidade básica da espuma apresenta em média, geometria quase esférica de um dodecaedro com 12 janelas pentagonais (cada janela corresponde à área formada pela união de 5 interfaces).

Nas espumas flexíveis convencionais de poliálcool poliéter, após a mistura do poliálcool com o TDI, é formada uma mistura homogênea, na qual a água é solúvel até cerca de três partes e meia, dependendo do teor de EO do poliálcool. Acima deste teor, a água fica emulsionada na mistura poliálcool/isocianato sendo estabilizada pelo surfactante de silicone. Em baixos teores, a água está solúvel e reage com o isocianato formando poliuréia, que inicialmente é completamente solúvel. Numa determinada concentração e/ou massa molar, ocorrem a separação de fases e a formação dos domínios rígidos de poliuréia. Em altos teores de água, forma-se uma terceira fase, constituída dos domínios rígidos aglomerados de poliuréia (esferas de poliuréia).



- A) Fotomicrografia da estrutura com células abertas;
- B) Representação esquemática da estrutura celular;
- c) Espuma feita com alto teor de água;
- d) Espuma feita com baixo teor de água.
- e) Esfera de poliuréia:
- f) Fase contínua.
- g) Domínios rígidos.

Figura 2.3 - Morfologia microscópica das espumas flexíveis convencionais (VILAR, 2002)



### **2.5.1.3 Determinação da Densidade**

A medida da densidade aparente (massa da espuma por unidade de volume) é um teste simples para avaliação da uniformidade da espuma. A determinação desta, para a maioria das espumas com células fechadas pode ser feita, sem erro significativo, logo após a sua fabricação. Espumas de baixa densidade que possuem um alto teor de células abertas devem ser resfriadas, pois o empuxo do ar quente introduz erro na determinação da densidade aparente.

Os materiais celulares de PU são caracterizados pela sua densidade aparente e pelas suas propriedades. A expressão densidade aparente é usada para os materiais celulares, devido ao fato de que a sua densidade é calculada usando o volume do material expandido e não somente o volume do polímero sólido (ASTM D 792/86).

### **2.5.2 Propriedades Mecânicas e Termo-Dinâmico-Mecânicas**

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmico-mecânica (DMTA) tem como objetivo relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares (WUNDERLICH, 1997).

As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas a partir de uma solicitação, na forma de uma deformação ou na aplicação de uma tensão, como o monitoramento da resposta do material, expressa como tensão ou deformação, respectivamente.

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude, a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este, ou a tensão resultante, respectivamente, sob a variação de frequência ou temperatura. Através do ensaio de DMA, podemos determinar a temperatura de fusão  $T_m$  (temperatura de fusão) ou  $T_g$  (transição vítrea) dos materiais, visto que esse método é muito sensível às transformações (ou movimentos) que ocorrem em

nível molecular, sendo capazes de detectar não só movimentos significativos, como é o caso da  $T_g$ , como também movimentos mais discretos conhecidos como relaxações secundárias.

As propriedades mecânicas das espumas são dependentes de propriedades, tais como, densidade, estrutura celular e do processo de fabricação. A aplicação de esforços externos deforma a estrutura celular, podendo conduzir ao colapso das células. Um breve resumo das propriedades mecânicas das espumas flexíveis está listado no Quadro 2.4.

Quadro 2.4 - Propriedades de espumas de PU Flexíveis com composição química.

Composição Química das Espumas						
Tipo de espuma	Convencional				Alta resiliência	
Formulação	Macia	Firme	Alto Suporte	Com carga	D 30	D 42
Poliol (OH=56)	100	100		100	-	-
Poliol polimérico (OH=33)	-	-	-	-	-	-
Poliol (OH=48)	-	-	-	-	-	-
Poliol polimérico (OH=44)	-	-	-	-	-	100
Poliol polimérico (OH=30)	-	-	-	-	100	-
Água	3,0	3,9	2,3	2,5	3,1	2,2
DEA	-	-	-	-	1,2	0,7
Cloreto de Metileno	22,5	-	-	-	-	-
(DMEA)	0,37	0,18	0,09	0,30	0,10	0,36
Octoato de estanho	0,47	0,23	0,10	0,32	0,20	-
Surfactante de silicone	1,5	1,0	1,0	1,0	0,3	0,9
CaCO <sub>3</sub>	-	-	-	50	-	-
BaSO <sub>4</sub>	-	-	-	50	-	-
Retardante de chama	-	-	-	-	4	5
TDI	37,7	51,6	51,6	35,5		31,8
Índice TDI/NCO	100	112	112	108	108	115
Propriedades das Espumas						
Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	16	26	43	63	30	42
Tensão de ruptura (kPa)	51	151	87	87	161	120
Alongamento (%)	287	247	210	164	136	150
Resistência ao rasgo (N/m)	298	542	42	222	436	245
Resiliência (%)	48	47		48	60	60
Deformação permanente (%)	8,1	5,6	38	2,8	7,5	5,1
Suporte de carga, 40% ILD (N)	20	160	6,2	250	113	140
Passagem de ar ml/min	23	16	400	4	11	-

FONTE: (VILAR, 2002)

## **2.5 3 Propriedades Físico-Químicas**

### **2.5.3.1 Absorção de Água**

A água pode permear para a espuma como líquido ou vapor. A quantidade de água que é absorvida pelas espumas rígidas de PU é pequena. Amostras com dimensões de 100 x 100 x 25 mm imersas em água a 20° C por 30 dias absorvem 3 a 5% em volume de água, sendo facilmente observado que a maioria da água absorvida está contida nas células cortadas. A permeabilidade das espumas de PU ao vapor de água é pequena tendo pouca influência na condutividade térmica (VILAR, 2002). A determinação da estabilidade vapor de água em altas temperaturas tem um significado importante para os poliuretanos, pois afetam a sua estabilidade dimensional.

### **2.5.3.2 Estabilidade em Solventes**

A ação de produtos químicos pode levar à degradação da cadeia polimérica por processos químicos, como a hidrólise, podendo também ocorrer inchamento ou corrosão por tensão. Nesse trabalho, avaliou-se a estabilidade dimensional em diferentes solventes, visto que durante os ensaios de obtenção e de reuso utilizou-se alguns solventes para operações de limpeza, tais como tolueno, xileno, entre outros, bem como visando possíveis aplicações em processos de separação, esse procedimento é fundamental.

A avaliação dos parâmetros termodinâmicos por meio do ensaio de inchamento é importante do ponto de vista da aplicação do material, visto que a estabilidade dimensional e a integridade físico-mecânicas dos polímeros devem ser preservadas.

## **2.6 Os Poliuretanos como Sorventes**

Desde sua origem, os PU's têm sido aplicados sob uma variedade de formas. Em 1970, Bowen foi o primeiro a utilizar as espumas de poliuretano (PUF) para a

extração em solução aquosa de metais, tais como Hg (I), Au (III), Fé (III), Sb (V), Mo (VI), Re (III) e U (VI), bem como benzeno e fenol (CHOW *et al.*,1990).

Khan e Chow (1986) utilizaram uma espuma de politioéter (à base de poliuretano) na sorção de Au (III), Pd (II), Ag (I), Hg (I) e Cu (I), pois as espumas de politióter podem ter um grande afinidade e seletividade na sorção desses metais.

Espumas de PU são sorventes porosos com matriz polimérica hidrofóbica, que possui vários grupos funcionais polares (uretano, amida, éster, éter, grupos uréia, entre outros). Devido a essa combinação de propriedades, estes são utilizados com sucesso na sorção efetiva de moléculas polares e não-polares (BRAUN *et al.*,1975; BRAUN, 1989).

Nos anos mais recentes, tem havido um crescente interesse na utilização de espumas de PU flexíveis para a sorção de compostos orgânicos como os poli (bifenil clorados) (GESSER *et al.*,1971; MUSTY *et al.*,1977 e SIMON *et al.*,1987), hidrocarboretos aromáticos alifáticos (SAXENA *et al.*,1977; BASU *et al.*,1978) diferentes pesticidas e inseticidas (FARAG *et al.*, 1989; EL-SHAHAWI *et al.*, 1995 e 1996), vários corantes orgânicos (CHOW *et al.*,1990; WERBOWESKY; CHOW, 1996; DMITRIENKO *et al.*,1994 e 1997), ácidos aromáticos (SCHUMACK; CHOW, 1987; FONG; CHOW, 1992) e fenóis (SCHUMACK; CHOW, 1987; FONG; CHOW, 1992; DMITRIENKO *et al.*,1992; EL-SHAHAWI, 1994; RZESZUTEK; CHOW, 1998).

Aminabhavi e Khinnvar (1993) estudaram o fenômeno da difusão e sorção de álcoois alifáticos (metanol, etanol, propanóis, butanóis, 2-metilpropanol e 3-metilbutanol) em membranas de PU, NBR e epicloridrina. Esses autores relatam que o fenômeno de sorção nestes materiais ocorre inicialmente nos segmentos flexíveis da membrana e somente mais tarde, após a relaxação das cadeias pelo solvente alcoólico, é que ocorre um aumento na sorção. Isso mostra que devido às interações polímero-solvente, tais como morfologia, tipo de solvente e temperatura, mudam o comportamento da difusão, havendo um desvio normal da Lei de Fick. Foi observado que entre as três membranas estudadas, a membrana de PU apresentou um ótimo desempenho na sorção destes solventes, comparado às outras membranas estudadas.

Fenóis contendo ambos, grupos hidróxido e núcleos aromáticos hidrofóbicos são usados como modelos convenientes para estudar as regularidades da sorção de compostos orgânicos em PUF. A variedade estrutural dos fenóis torna possível uma investigação sistemática da influência das propriedades ácido-base das moléculas e da sua hidrofobicidade, do número e do arranjo dos substituintes na sorção destes fenóis de diferentes tipos por PUF (DMITRIENKO *et al.*, 1999). As espumas de PU de células abertas têm sido empregadas na pré-concentração, separação e determinação de fenóis e de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH). O uso de PUF oferece vantagens sobre outros sólidos adsorventes, particularmente, pois oferece vantagens como altas taxas de sorção em relação a outros sólidos adsorventes.

Swamy e Siddaramaiah (2003) estudaram o comportamento de sorção e difusão de alcanos clorados através de membranas de PU em várias temperaturas. Neste estudo, eles verificaram que o mecanismo de transporte depende da interação membrana-solvente, tamanho do adsorvato e morfologia dos segmentos de cadeias, ligações cruzadas, bem como tipo de extensor da cadeia utilizado.

Duong e Burford (2006) estudaram o efeito da densidade das espumas, da viscosidade dos óleos e da temperatura no comportamento de sorção de óleos por diferentes espumas de poliuretanos. Eles reportaram que a capacidade de sorção aumenta significativamente com a diminuição da densidade das espumas, devido ao aumento do número de células abertas e, que esse comportamento depende somente ligeiramente da temperatura do óleo. Além disso, eles utilizaram a técnica de tomografia de raios X para explicar que o mecanismo de difusão do óleo pelas espumas de preenchimento dos poros em detrimento a difusão na matriz do polímero.

## **2.7 PU e Outros Materiais Sorventes Sintéticos Utilizados no Setor de Petróleo**

Walczyk *et al.* (1994) descrevem um método de remoção de óleo diesel e misturas com frações pesadas de gasolina da água através de espumas de poli(uretano-uréia-biureto) ou fibras vegetais. O mesmo tema é abordado por Hesch

(1990) e De Ruiter *et al.* (1995) que, com o uso de espumas rígidas de poliuretano como sorvente descrevem a utilização de espumas rígidas de PU como suporte para filtros de adsorção com alta permeabilidade ao ar para piche e resíduos de petróleo. Essas espumas são citadas também como meio de suporte durante a biodegradação do petróleo e de hidrocarbonetos aromáticos (KOPYTINA *et al.*, 1999). Espumas de poliuretanos são indicadas na literatura para a remoção de resíduos como derramamentos de óleos, detergentes, gorduras, entre outros, citando como exemplo água da lavagem de carros (SALEUR, 1988).

Sorventes sintéticos como barreiras de polipropileno (PP), polietileno (PE) e fibras e espumas de poliuretano (PU) de células abertas são materiais altamente oleofílicos e hidrofóbicos e tradicionalmente utilizados em remediação durante as operações de limpeza em derramamentos (SCHATZBERG; JACKSON, 1972; HERRICK *et al.*, 1982; ADEBAJO *et al.*, 2003). O PP e o PU exibem boa fluabilidade e altas taxas de sorção, 14 g/g e 100 g/g, respectivamente. Contudo, estes materiais possuem degradação lenta no ambiente, e torna-se, um outro passivo ambiental, juntamente com o óleo sorvido (WEI *et al.*, 2003). No caso do PU, não é possível a reutilização através da reciclagem energética, devido à formação de cianetos. Entretanto, esse trabalho consiste em uma reutilização do PU oriundo de reciclagem primária (aparas e rejeitos do processo de fabricação), os quais sendo modificados podem ser utilizados como sorventes e ter sua capacidade de sorção aumentada, através de modificação química.

Aboul-Gheit *et al.* (2006) avaliaram o comportamento de sorção de resíduos de polietileno e polipropileno em diferentes formas (folhas e pós) sobre óleos leves e densos. Eles verificaram que a eficiência desses materiais chega a 80% de recuperação do óleo.

## **2.8 Caracterização das Propriedades de Superfície por XPS nos Sistemas de Poliuretanos Graftizados**

Diversos trabalhos relatam sistema de PU graftizados com PS, que vão desde elastômeros, filmes, em diferentes áreas, desde processos de preparação de membranas para separação, bem como na área biomédica. Devido este trabalho

discutir propriedades de superfície através da técnica de XPS será abordado por servirem de base para discussão.

A modificação de polímeros comerciais com produção em larga escala ou mesmo a modificação desse material já consumido, tem sido objeto de estudo por vários pesquisadores, visto que o tempo e o custo envolvido nesses processos são menores do que para a obtenção de um produto novo. Entre os diversos sistemas poliméricos modificados, os sistemas de poliéteruretanos modificadas são empregados em diferentes áreas, desde os materiais de bioengenharia (HEARN *et al.*, 1988; KOREMATSU *et al.*, 2002; GRAY *et al.*, 2003), revestimentos (MISRHA *et al.*, 2006; MONDAL *et al.*, 2006) e a membranas de PU-g-PS para processos de separação de misturas de etanol-água (ZHU; LI, 2005).

O estudo para entender o comportamento ambiental dos sistemas de poliuretanos graftizados com poliestireno realizado por TEZUKA *et al.* (1993,1995) avaliou a formação da superfície e a resposta ambiental de sistemas de poliuretanos graftizados com poliestireno (PU-g-PS) em diferentes meios (água e ar), através de medidas de ângulo de contato e composição química superficial por XPS. Nesse estudo, são relatados que a formação da superfície é induzida de acordo com o ambiente em que é exposto. A dinâmica do processo de rearranjo é sistematicamente influenciada pelos parâmetros dos copolímeros, se é copolímero em bloco ou graft, e o comprimento do graft ou segmentos do bloco em adição ao graftização total ou conteúdo do bloco no copolímero. Nesse trabalho, eles discutem sobre a hidrofobicidade do homopolímero de PS. A resposta ambiental do polímero PU-g-PS, ou seja, o rearranjo da superfície é maior quando o conteúdo de PS é pequeno, mas não foi possível avaliar o efeito do tamanho do segmento do PS graftizado no processo de rearranjo superficial. Entretanto, especulou-se sobre o efeito da camada mais subsuperficial do PU-g-PS, em termos do surfactante usado (PDMS) bem como do segmento flexível, ou seja, o poliéter. A mobilidade da superfície do polímero pode ser determinada não somente pela natureza da superfície do material polimérico, mas, também dos componentes da subcamada.

Wen *et al.* (1999) investigaram poliuretanos à base de poli (oxidopropileno)glicóis dopadas com perclorato de lítio e, nesse trabalho, são discutidas a composição química do sistema por XPS e FTIR.

Wilson *et al.* (2003) estudaram a modificação física superficial de poliéteruretana grau médico através de descargas de gases (plasma), sendo a composição química da superfície avaliada através da técnica de XPS e medidas de ângulo de contato e molhabilidade.

Queiroz *et al.* (2006) estudaram membranas de poliuretanos bi-segmentadas, através da técnica de XPS e, nesse trabalho, são discutidas as interações entre os diferentes segmentos (rígidos e flexíveis) e as suas propriedades de superfície são discutidas em termos da segregação dos domínios.

## **2.9 Modificação de Polímeros via Polimerização Redox com Íon Cérico**

As modificações químicas, através da graftização de superfícies poliméricas, têm sido estudadas há mais de vinte anos, sendo aplicadas em vários campos da ciência, desde obtenção de biomateriais, adesão, pintura, estabilização de colóides, entre outras. O processo pode ser realizado por métodos físicos ou químicos ou mesmo a combinação entre ambos (KATO *et al.*, 2002)

A graftização possui muitas vantagens sobre os métodos físicos, pois é um processo fácil e com características de controle na introdução de grupos ou cadeias em locais estratégicos no polímero base o qual se deseja modificar. Muitas rotas diferentes podem ser empregadas para a introdução de cadeias ou grupos no polímero base, o que depende do interesse específico ou aplicação do material. Os métodos de graftização geralmente podem ser divididos em duas categorias, processos “grafting-de” e “grafting-para” O processo graft-de utiliza espécies ativas que existem na superfície do polímero para iniciar a polimerização de monômeros da superfície até a fase volume polimérica. No caso do processo graft-para, as cadeias pré-formadas do polímero carregando grupos reativos do fim e/ou nas cadeias laterais são covalentemente acoplada à superfície (KATO *et al.*, 2000).

Dentre os vários iniciadores de graftização, o íon cerico oferece a vantagem particular dos radicais livres serem gerados preferencialmente na estrutura polimérica onde a graftização ocorre. Os processos de oxi-redução apresentam espécies inorgânicas e são usados como sistemas iniciadores para polimerizações em meio aquoso, em solução ou em emulsão. O cério tetravalente é



um dos mais versáteis agentes oxidantes disponíveis, reagindo com quase todos os tipos de grupos oxidáveis. O íon cérico é capaz de oxidar vários compostos orgânicos tais como álcoois, glicóis, aldeídos, aminas e tióis, através do processo de transferência de um elétron. Entre essas outras características podemos citar o alto potencial de redução de + 1,61 V *versus* NHE (eletrodo normal de hidrogênio), baixa toxicidade, fácil manipulação, simplicidade experimental e solubilidade em vários solventes orgânicos (VIJAY; DEEPTHI, 2006)

Entre os complexos de lantanídeos, somente o cério tem um estado de oxidação tetrapositivo suficientemente estável para coexistir com ligantes orgânicos e a sua natureza oxidante é grande ao ponto de limitar seus complexos aqueles com ligantes que não são facilmente oxidáveis (CARRIJO; ROMERO, 2000). O CAN é composto de cátions amônio e ânions hexanitratocetoato (IV) com um número de coordenação 12 para o cério. O ânion divalente hexanitracetoato (IV) resulta da coordenação bidentada de seis grupos nitratos no cério, com estereoquímica distorcida de icosaedro (BEINEKE *et. al.*, 1968). Quando o Ce (IV) do CAN é reduzido a Ce (III), o ânion pentanitratocetoato (III) com um número de coordenação 10 é produzido. Claramente, um entendimento exato do mecanismo das oxidações do CAN requer conhecimento da estrutura da espécie reagente. Como pode ser esperado para oxidantes fortes que recebem um elétron, a química do CAN, como se observa nos demais derivados de Ce (IV), nas oxidações de espécies aniônicas ou neutras, envolve sempre a formação de radical e/cátion radical (HO, 1986; BACIOCCHI; RUZICONNI, 1989). Normalmente, esses intermediários sofrem rápida oxidação para fornecer produtos neutros pela transferência de elétrons (reação de esfera externa) ou pela transferência de elétrons através das ligações dos ligantes (reações de esfera interna).

Devido às oxidações com o Cério (IV) ocorrerem freqüentemente com compostos orgânicos neutros, os intermediários cátions-radicalares são mais encontrados. O destino destes intermediários depende de suas estruturas, podendo sofrer fragmentação, rearranjo, clivagem da ligação C-H, transferência de hidrogênio ou clivagem da ligação C-C, dependendo da estrutura do material de partida (CARRIJO; ROMERO, 2000).

O íon cérico tem sido usado extensivamente na graftização de uma variedade de monômeros vinílicos, celulose, amido e em sistemas de poliuretanos (SARAC, 1999). Nos sistemas com  $Ce^{IV}$ , os radicais livres são gerados na cadeia do substrato polimérico (reduzidor), o que, além de produzir uma alta eficiência de graftização, evita a formação excessiva de homopolímero.

Coutinho e Martins (1991,1992) investigaram a polimerização em emulsão de estireno iniciada pelo íon cérico-dodecil poli (óxido de etileno) (POE), em meio ácido. Nesse trabalho, são discutidos a cinética de polimerização em temperaturas de 15 a 20°C, concentração no nitrato cérico (NCA) entre  $2 \times 10^{-2}$  até  $8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Foi observado que a taxa de conversão não depende do concentração do NCA, mas que o aumento da concentração desse produz PS de baixa massa molar a 20°C. O tempo de polimerização foi de 8 horas para haver formação de quantidades significativas de PS, com taxa de conversão inferior a 40%.

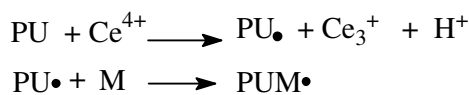
Feng *et al.* (1985) propõem um mecanismo para a graftização da poli(éter uretana) com acrilamida tendo o íon cerico como iniciador. Nesse trabalho eles propõem que grupo fenil carbamato ( $1,4-C_6H_4NHCOO-$ ) é o segmento rígido mais reativo. O mecanismo proposto envolve uma etapa de formação de um complexo entre o íon cérico e este grupo, e na etapa seguinte, a decomposição do radical livre no átomo de nitrogênio, sendo este o local preferido para a graftização.

Don *et al.* (2002) propõem um mecanismo de polimerização e graftização com as seguintes etapas

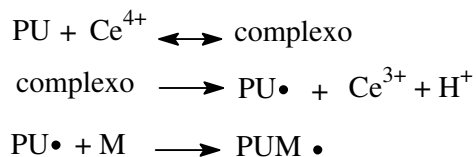
:

## 1. Iniciação

### (1) Oxidação Direta

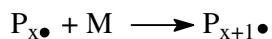


### (2) Formação do Complexo

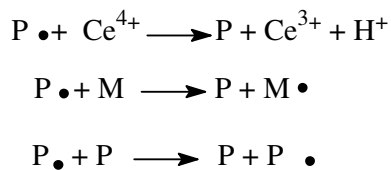


onde PU é a cadeia de poliuretano:  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  são íon cérico e ceroso, respectivamente:  $\text{PU}\bullet$  é o radical da cadeia de poliuretano: M é o monômero estireno.

## 2. Propagação

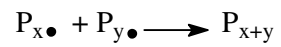
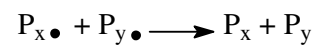


## 3. Transferência de Cadeia



Onde  $x$  pode ser qualquer espécie positiva inteira, e  $\text{P}_x\bullet$  incluem todos os tipos de propagação na cadeia do polímero:  $\text{P}_x\bullet = \text{PUM}_x\bullet + \text{M}_x\bullet + \text{PM}_x\bullet$ , como radicais de cadeia do das cadeias do PS graftizado, homopolímero de PS via transferência de cadeia do monômero e ramificações da cadeia de PS via transferência de cadeia do polímero, respectivamente.

## 4.Terminação



Onde:  $P\bullet$  indica todas as cadeias de propagação do polímero,  $P\bullet = \sum (PUM_x\bullet + M_x\bullet + PM_x\bullet)$ , e  $P$  indica todos os polímeros mortos ;  $x$  e  $y$  pode ser qualquer carga inteira positiva.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

Este trabalho foi dividido em três etapas. A primeira parte consistiu em uma triagem de seis diferentes espumas, através da determinação das propriedades físicas, tais como densidade, morfologia, capacidade de sorção e retenção de óleo e derivados e a caracterização desses óleos.

A segunda parte consistiu na modificação e otimização das condições de graftização e caracterização das espumas modificadas, bem como avaliação da capacidade de sorção de petróleo e derivados, a eficiência e o reuso desses materiais.

A terceira parte consistiu no tratamento estatístico dos dados.

#### **3.1 Materiais**

As espumas de poliuretanos, provenientes da Ronconi foram fabricadas com os seguintes componentes: TDI (mistura isomérica 80/20 das espécies 2,4 e 2,6), o polioli HS-40 ou F 3022 (poliolpoliéter-ARCOL), o catalisador DABCO 33 (trietilenodiamina/dipropileno glicol), o surfactante Poli (dimetilsiloxano - PF008 (BASF), agente de expansão auxiliar, cloreto de metileno, o octoato de estanho (Miracema)

Todos os materiais foram utilizados como recebidos, exceto as espumas de PU (RONCONI LTDA.) que foram lavadas com água destilada e também modificadas quimicamente e o estireno (ARAASHLAND), que foi lavado e destilado. O petróleo (REPAR/Petrobras) foi utilizado como recebido. A água do mar artificial foi produzida de acordo com Norma ASTM.

Os solventes orgânicos usados nos ensaios de inchamento (Tolueno, THF e DMF) foram destilados e acondicionados conforme descritos em PERRIN (1988) e MORITA; ASSUMPÇÃO (1972)

### **3.2 Metodologia – Parte I**

As espumas foram denominadas PU A, PU B, PU C, PU D, PU E, PU F as quais foram caracterizadas como segue.

#### **3.2.1 Caracterização das Espumas de PU**

As propriedades físico-químicas têm uma relação direta com a estrutura molecular, celular e a morfologia, as quais determinam o comportamento, bem como a aplicação de um determinado material, portanto é de suma importância o conhecimento dessas propriedades a fim de que as mesmas possam ser adequadamente otimizadas nas condições da utilização que se deseja.

Entre as várias propriedades das espumas flexíveis, podemos citar a morfologia, a estrutura celular, a porosidade, densidade, tipos de grupos funcionais, teor de segmentos rígidos e flexíveis, visto que pode influenciar o comportamento de sorção, objeto de estudo desta Tese. Sendo assim, algumas propriedades serão descritas a seguir.

#### **3.2.2 Determinação da Densidade Aparente (ASTM D 1985)**

As amostras de PU utilizadas foram cortadas com serra fita, nas dimensões de 40 x 40 x 10 mm, medidas com um paquímetro, sendo depois medidas as massas de cada uma das amostras em uma balança eletrônica com precisão de 0,0001 g. O valor é reportado como massa total (kg) da amostra de espuma por unidade de área ( $m^2$ ), sendo denominada densidade aparente do material (massa do material com os poros ou vazios). Todas as determinações foram repetidas no mínimo três vezes ou até que o desvio padrão médio fosse menor possível.

#### **3.2.3 Determinação da Área e Número de poros por Microscopia Ótica**

Para determinação da distribuição média de poros foi realizada análise por microscopia ótica (MO) nas amostras de PU. Para essa análise as amostras de

espumas de PU foram embutidas em resinas de poliéster, laminadas até planaridade para que fosse possível a contagem de poros por  $\text{cm}^2$  de espuma em uma camada, através da mesma técnica.

Amostras com dimensões de 40 x 20 x 10 mm foram embutidas em uma resina de poliéster e curadas em estufa com temperatura de 70° C por 2 horas (TANOBE, 2003). Em seguida foram polidas com lixas, conforme condições da Tabela 3.1, numa seqüência até que a superfície do bloco ficasse totalmente plana e com espessura de 2 mm, sendo em seguida, levadas ao microscópio ótico para avaliação e determinação do número de poros por área superficial. O polimento foi feito nos Laboratórios da EMBRAPOL SUL e a análise de imagem com um microscópio OLYMPUS, *Softaware* Imagem-PRO, do LAMATS/DEMEC/UFPR. Os resultados da distribuição de tamanho médio dos poros são colocados num histograma, o qual se tem freqüência *versus* área média de poros.

Tabela 3.1 – Sistema de Polimento das Superfícies das Amostras de PU/Poliéster

Tipo de Material e Granulometria	Tempo de polimento (segundos)	Temperatura (°C)
Lixa 280	120	16
Lixa 600	40	16
Lixa 1200	70	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	12

### 3.2.4 Análise da Morfologia das Espumas por MEV

Amostras de espumas de PU foram previamente recobertas com uma camada fina de ouro por deposição com um equipamento BALTEC para análise por microscópio de varredura (MEV), PHILIPS XL 30, com aumento de 30 e 50 vezes, utilizando feixe de elétrons com potências variando entre 5-10 kV, para avaliar a morfologia da superfície. Estes ensaios foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

### 3.2.5 Índice de Cristalinidade por Difração de Raios X

Na primeira etapa desse trabalho, somente as espumas do tipo PU A e PU B foram avaliadas por Difração de Raios X para determinação das diferenças de cristalinidade entre elas. Após graftizadas, todas as espumas foram avaliadas por essa técnica.

Uma fina lâmina de cada amostra foi colocada numa placa de vidro e levada ao aparelho Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de Cu de 40 Kv, ângulo de varredura de 3 a 40 radianos, no Departamento de Química da UFPR. Os resultados foram dispostos em um gráfico e com o uso do programa ORIGIN fez-se a deconvolução do espectro e assim determinou-se a cristalinidade pela diferenças entre as regiões amorfas e cristalinas através da Equação 3.1:

$$\%C = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (3.1)$$

Onde: %C é o índice de cristalinidade,  $I_1$  é a intensidade na região amorfa e  $I_2$  é a intensidade na região cristalina.

### 3.2.6 Identificação dos Grupos Funcionais por FTIR

A estrutura dos grupos funcionais das amostras de PU foi investigada através de um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), EXCALIBUR, BIORAD, com 128 varreduras e  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução na faixa de análise de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ , do Departamento de Química/UFPR.

### 3.2.7 Água do Mar Artificial – ASTM D 1141/92

A água do oceano artificial é utilizada para testes de laboratório no qual se deseja simular as condições de ambientais desse tipo de água, tais como em experimentos envolvendo ensaios de corrosão e contaminação por óleo.



Foram preparadas soluções estoque contendo diferentes sais dissolvidos, sendo: (a) solução estoque I e solução estoque II, conforme mostra a Tabela 3.2 Primeiramente, foram preparados 1 L de cada solução (estoque I e II). Em seguida, em 8 L de água (MilliQ) dissolveu-se 245,34 g de cloreto de sódio (NaCl) e 40,94 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sulfato de sódio anidro) e sob agitação magnética foram adicionados 200 mL da solução estoque 1 e 100 mL da solução estoque II e completou-se o volume para 10 L de solução com água MilliQ. O ajuste do pH da solução para 8,2 foi efetuado no momento do uso, através da solução de hidróxido de sódio (NaOH)  $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ .

Tabela 3.2 - Composição das soluções estoque para preparo da água do mar artificial

Tipo de Sal	Concentração (g/L)
(a) Solução Estoque I	
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	555,6
$\text{CaCl}_2$ (anidro)	57,9
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,1
(b) Solução Estoque II	
KCl	69,5
$\text{NaHCO}_3$	20,1
KBr	10,0
$\text{H}_3\text{BO}_3$	2,7
NaF	0,3

### 3.2.8 Avaliação da Capacidade de Retenção/Sorção de Óleo-cru em Diferentes Meios.

A capacidade de sorção das espumas de PU foi estudada em diferentes meios como descritos nos tópicos a seguir:

#### .2.8.1 Capacidade de Retenção Estática (sistema à seco)

As amostras de dimensões 40 x 40 x 10 mm e massas entre 0,25-0,30 g foram mergulhadas em béquer contendo 75 mL de óleo-cru, através do encaixe no

dispositivo de cobre metálico previamente tarado e deixado em repouso por 2 horas à temperatura ambiente de  $24^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Depois de transcorridos esse tempo, as amostras eram retiradas do óleo e colocadas num sistema suspenso e deixadas drenar o óleo sorvido por cerca de 2 horas. A variação na massa retida foi acompanhada de acordo com o intervalo de tempo entre 0 e 3600 segundos.

A Figura 3.1 (a e b) mostra o ensaio de capacidade de retenção de óleo na ausência de água.

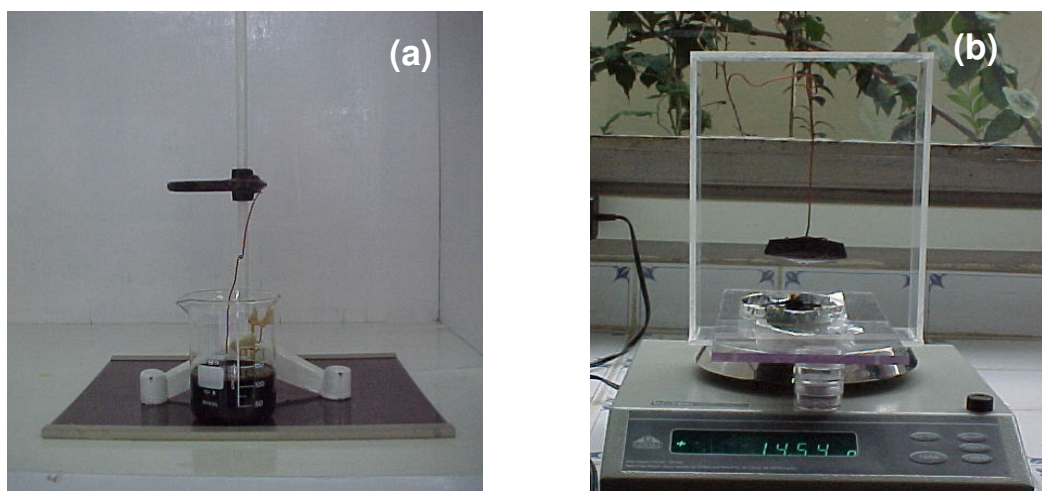


Figura 3.1 - Ensaio de capacidade de retenção de petróleo nas espumas de PU.

### 3.2.8.2 Capacidade de Sorção Estática (sistema a seco) - ASTM F 716/726

A avaliação da sorção estática consistiu em um sistema de béqueres com 200 mL de óleo nos quais eram colocadas amostras de dimensões idênticas ao do ensaio de retenção.

Estes ensaios consistiam em dispor as amostras sobre óleo por tempos pré-determinados (1, 3, 10, 20, 40, 1440 e 2880 minutos), seguidos de retirada com uma pinça e deixado drenar por 30 segundos. Em seguida, mediam-se as massas de óleo sorvidas pelas espumas. Os ensaios foram todos realizados em triplicata. Os resultados foram dispostos em gráficos de tempos de sorção versus capacidade de retenção em grama de óleo.

### 3.2.8.3 Capacidade de Sorção em Sistema Dinâmico (Água do Mar Artificial) - ASTM F 716/726

Amostras de mesmas dimensões mencionadas no item anterior foram colocadas em um béquer contendo 200 mL de água do mar artificial (densidade 1,02 g/cm<sup>3</sup> e pH 8,2) e 20 mL de óleo formando um filme de 0,8 mm (medidos com fitaétrica), e sob agitação magnética de entre 500-600 rpm. Depois de decorrido os mesmos tempos de contato (citados no ensaio estático), retiravam-se as amostras e deixavam drenar por 60 segundos, e determinavam-se as massas das amostras de óleo sorvidas.

Figura 3.2 ilustra o ensaio de sorção; (A) o momento inicial no qual a amostra está parcialmente imersa no sistema água-óleo; (B) estágio intermediário após um tempo de contato, no qual as amostras estão completamente imersas no sistema e (C) e a etapa final da amostra sendo retirada do meio completamente saturada com a emulsão água-óleo.

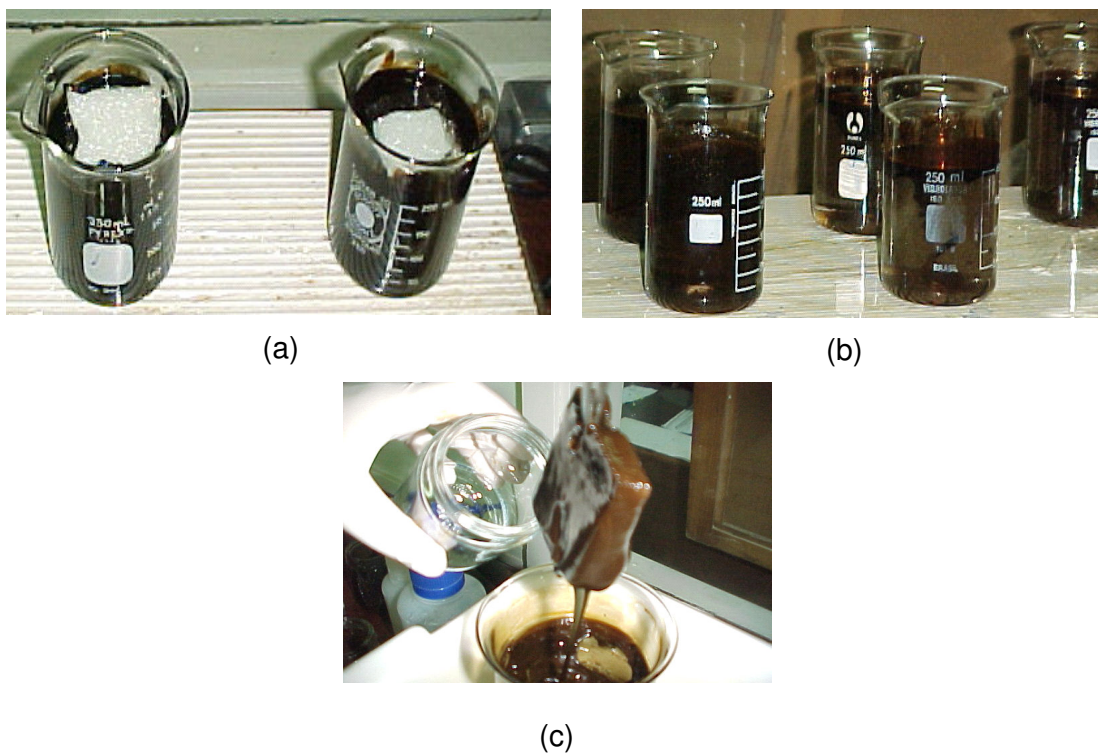


Figura 3.2 - Estágios do ensaio de sorção dinâmica água-óleo.

### 3.2.8.4 Capacidade de Sorção em Sistema Dinâmico (Água Destilada)

Amostras de mesmas dimensões mencionadas no item anterior foram colocadas em um béquer contendo 200 mL de água bidestilada (pH 6,85) e 20 mL de óleo formando um filme de 0.8 mm, e sob agitação magnética entre 500-600 rpm. Depois de decorrido os mesmos tempos de contato (citados no ensaio estático), retiravam-se as amostras e deixavam-se drenar por 60 segundos, e determinavam-se as massas das amostras de óleo sorvidas de acordo com a Equação 3.2:

$$CS = \frac{m_f - m_i - m_{H_2O}}{m_i} \quad (3.2)$$

onde : CS= capacidade de sorção (g/g) ,  $m_i$  e  $m_f$  são, respectivamente, a massa inicial e final da amostra,  $m_{H_2O}$  é a massa de água após descontada após destilação.

### 3.2.9 Sorção em Óleo-cru e Diesel Marítimo em Diferentes Concentrações e Temperaturas

As amostras de mesmas dimensões utilizadas nos ensaios da seção 3.2.8.3 e com mesma metodologia, exceto para as concentrações de diesel que foram 15, 25, 35 e 45 g de óleo em 100 mL de água do mar artificial. As temperaturas utilizadas foram 15 e 25 °C, bem como para os óleos diesel marítimo e óleo-cru API 24.1.

### 3.2.10 Determinação do Conteúdo de Água por Destilação - ASTM D 95

Todas as amostras de PU contendo óleo foram submetidas foram destiladas com uma mistura de solventes, xileno e tolueno (80/20 v/v). Foram destiladas amostras individualmente, consistindo em um bloco de PU (40 x 40 x 10 mm) com massas entre 0,20 -0,35 g com um volume de solvente carreador de 100 mL até que o volume de líquido coletado no coletor não mais sofresse variação de volume por mL um tempo de 5 minutos a 100 °C, sendo os resultados reportados como

conteúdo de água sorvido. Os produtos da destilação coletados são visualmente identificados, por uma interface de separação (menisco) entre a água e o solvente, sendo efetuada a leitura do volume de água destilado, sendo em seguida efetuada a diferença entre o volume de óleo sorvido pela amostra.

### **3.2.11 Caracterização dos Óleos**

As amostras de petróleo e diesel fornecidas pela REPAR/Petrobras foram caracterizadas pelo próprio fornecedor, na unidade de Araucária, que forneceu os dados da Tabela 3.3. Entretanto, os dados da viscosidade para o óleo API 27 e a tensão superficial e interfacial de todos os óleos foram determinados nesse trabalho, conforme itens 3.2.11.1 e 3.2.11.2.

#### **3.2.11.1 Determinação da Curva de Viscosidade do Óleo-cru por Reo-viscosimetria**

A viscosidade das amostras de óleo-cru (API 27) foi avaliada nas temperaturas de 5, 10, 20, 30, 40 °C, com um reo-viscometro (MLU), alimentado através de um banho ultratermostático (FANEM UNITEMP, Modelo 116-C) com um controlador microprocessado, no Laboratório de Engenharia Química, LABENGE/Química/UFPR.

O perfil da curva de viscosidade em diferentes temperaturas para o óleo é mostrado na Figura 3.3. As variações na temperatura afetam essa propriedade de modo uniforme na faixa estudada. Devido ao comportamento não-newtoniano em temperaturas superiores a 40°C não foi possível, através de a técnica utilizada obter-se uma curva acima dessa faixa. Entretanto, a faixa utilizada serve como referência ao estudo, pois em ambientes aquosos (mares e rios) raramente encontramos temperaturas nessas faixas acima de 40°C.

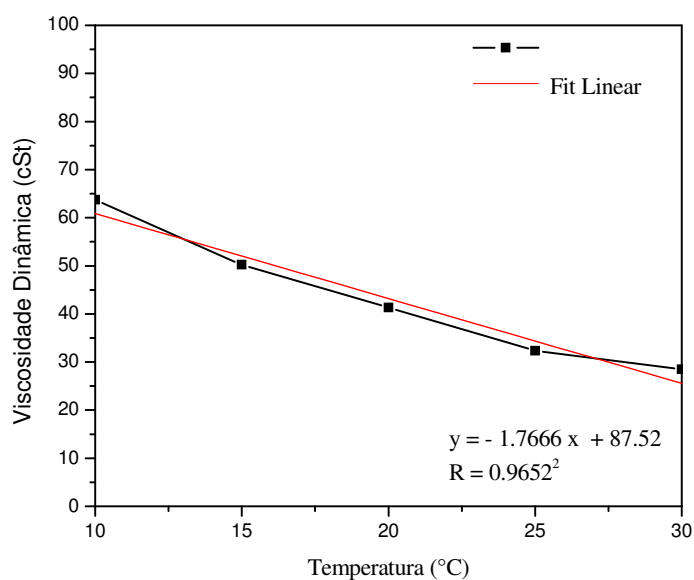


Figura 3.3 - Curva de viscosidade dinâmica do óleo-cru (API 27).

### 3.2.11.2 Determinação da Tensão Superficial dos Diferentes Meios

Os diferentes óleos e meios (água destilada e água do mar artificial) utilizados neste estudo foram avaliados quanto à tensão superficial e interfacial. O estudo foi feito em um tensiômetro KUSS, pelo Método do Anel, no Laboratório AFM, do Departamento de Física da UFPR.

Tabela 3.3 - Tensão superficial dos Meios

Amostras	Tensão superficial (mN.m <sup>-1</sup> )
Água destilada	70,67(±0,00)
Água do mar artificial	73,04 (±0,06)
Óleo-cru API 27	28,88(±0,30)
Óleo-cru API 24.1	29,12 (±0,20)
Óleo-cru API 24.9	29,67 (±0,03)
Diesel Marítimo	28,77(±0.03)

Tabela 3.4 - Características dos óleos -cru

Característica (unidades)	Valores			
	Óleos-cru			Diesel Marítimo
Densidade Relativa (20/4 °C) (15 °C) (g.cm <sup>-3</sup> )	0,8890	0,9055 0,9100	0,9012	0,8631 0,8650
Densidade (° API)	27,0	24,1	24,9	-
Viscosidade a 20°C e 15°C (cSt)	32,30	127,5 132,0	204,1	4,024 8,844
Índice de Acidez Total (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	0,27	0,57	0,85	-
Teor de Sal (mg NaCl/L)	58	49	69	-
Hidrocarbonetos – Saturados	55,4	48,6	44,7	-
Hidrocarbonetos – Aromáticos	27,0	29,8	28,2	-
Hidrocarbonetos – Resinas	16,0	19,6	24,4	-
Hidrocarbonetos – Asfaltenos	1,6	2,0	2,7	-
Índice de Cetanas	-	-	-	46,4

FONTE: REPAR/Petrobras/PR

### 3.3 Metodologia – Parte II

Nessa etapa, são apresentadas as metodologias utilizadas na purificação dos reagentes, estireno e nitrogênio comercial, e estabelecidas às condições de ótimas da graftização das espumas com poliestireno.

As amostras de espumas receberam outra denominação, sendo caracterizadas novamente, entretanto, a determinação dos parâmetros, morfológicos tais como número e distribuição de poros não foram necessários, uma vez que eles não mudam com a modificação, conforme será discutido.

#### 3.3.1 Tratamento do Monômero Estireno

O estireno antes de ser destilado, foi lavado com uma solução de NaOH a 5%, a fim de retirar o inibidor (4'terc-butil-catecol, 15 ppm). O monômero e a solução foram colocados em um funil de separação, agitados e deixados decantar. Após separação das fases (verificado pela cor amarela na fase orgânica e rosa na fase aquosa), verteu-se a fase aquosa e repetido o procedimento até não haver mais o desenvolvimento de cor. Em seguida, procedeu-se a lavagem com água destilada e

foi repetido o procedimento até que o pH da água ficasse neutro (avaliado com papel indicador Universal Merck). Ao monômero lavado foi adicionada uma quantidade de  $\text{MgSO}_4$  (para retirar água remanescente) e acondicionado em freezer para posterior destilação. A destilação foi procedida da seguinte forma: num balão de fundo redondo foi colocado 250 mL de estireno e adicionou-se aproximadamente 30g de enxofre sólido. O sistema foi colocado num banho de óleo à temperatura de 60° C. Na coluna de destilação foi colocado um fio de cobre metálico na forma de espiral (o par Cu/S age como inibidor da polimerização do estireno). A destilação foi conduzida a vácuo, com pressão de 600 mm Hg.

### **3.3.3 Sistema de Purificação de Nitrogênio Gasoso**

O nitrogênio comercial (99,99%) foi purificado para retirar o oxigênio, através das colunas de FIESER (1967). Os sistemas de colunas de lavagens consistiam em três colunas contendo as seguintes soluções: Coluna (1): 300 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  (MilliQ), 60 g de KOH, 6g de antraquinona beta sulfonato de sódio e 60 de hidrogenossulfito de sódio. Coluna (2): 300 Solução saturada de acetato de chumbo  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e a Coluna (3): 300 mL água MilliQ

### **3.3.4 Modificação de Espumas de PU Através de Graftização com Estireno.**

A modificação química foi realizada através da graftização com estireno via iniciação química pelo sistema de oxi-redução Ce (IV) – substrato orgânico (PU). Foi utilizada uma solução de nitrato cérico amoniacal  $1 \text{ Mol.L}^{-1}$ , estireno destilado à pressão reduzida e flocos de PU de dimensões 40 x 40 x 10 mm, previamente desaerados por vácuo.

Para facilitar a realização da modificação, optou-se por reduzir o número de variáveis, mantendo-se fixa a temperatura em 20 °C ( $\pm$  °C) e a quantidade de blocos de PU (25 flocos) com uma massa de espumas de 6,00 g ( $\pm$ 0,25 g).

Em balão de fundo redondo, com três saídas, foram colocados água MilliQ, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), nitrogênio gasoso e flocos de PU de acordo com os parâmetros



estabelecidos na Tabela 3.5. Em seguida, o sistema foi tampado com septo de borracha e agulhas foram introduzidas para a entrada e saída gás nitrogênio e injeção de reagentes. A mistura foi desaerada por quarenta e cinco a sessenta minutos com nitrogênio isento de oxigênio. Após este período, o iniciador íon cérico  $[(\text{NH}_4)_2(\text{Ce})\text{NO}_3)_6 - \text{NCA}]$  foi adicionado ao sistema ainda sob borbulhamento de  $\text{N}_2$ , e após um período compreendido entre 15-20 minutos, o monômero vinílico (estireno) foi adicionado ao sistema reacional, ainda sob nitrogênio por intermédio de seringas e o conjunto foi mantido a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ), durante 13 ou 21 horas. Em seguida, a reação foi terminada pela introdução de sulfato ferroso amoniacal-SFA  $1 \text{ Mol.L}^{-1}$  e metanol (FUJIMOTO *et al.*, 1993). Os blocos de PU foram lavados sucessivamente com 3 porções de 300 mL de metanol, água quente e etanol, água fria ou extração com sistema Soxhlet com etanol por 10 horas, sob refluxo até completo desaparecimento do odor característico do estireno e eliminação de material não reagido (resíduo de monômero) e em seguida caracterizadas como segue.

Tabela 3.5 - Variáveis de modificação e seus níveis.

Variáveis	Nível (1)	Nível (2)
1. Volume do monômero – STY (mL)	25	50
2. Concentração do iniciador – NCA (mol/L)	0,01	0,25
3. Tempo de reação – $t$ (h)	13	21

#### **3.3.4.1 Análise da Morfologia das Espumas por Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)**

Após graftização todas as amostras foram novamente avaliadas quanto ao aspecto morfológico como descrito no item 3.2.4.

#### **3.3.4.2 Determinação da Cristalinidade por Difração de Raios X (DRX)**

Após graftizadas as amostras foram avaliadas por difratometria de Raios X para determinação do índice de cristalinidade conforme item 3.2.5.

### **3.3.4.3 Identificação dos Grupos Funcionais por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Após graftizadas as amostras foram avaliadas por FTIR conforme item 3.2.6

### **3.3.4.4 Composição Química Superficial por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)**

As amostras de espumas não modificadas e/ou modificadas foram analisadas através de XPS para a determinação da composição química da superfície, utilizando um espectrômetro Multilab ESCA 3000 VG Microtech (Mg K $\alpha$ ), com vácuo de  $10^{-9}$  mbar, 15 kV, 20 mA, ângulo incidente de 90°, com os seguintes fatores de sensibilidade atômicos (ASF): Carbono 1 s = 0,711, O 1s = 0,296 e N 1s = 0,477). A correção do fator de carga foi determinada através do C 1s centrado a 285 eV , sendo  $3,9 \pm 0,8$  eV FWHM

A determinação da composição elementar foi calculada através da área relativa dos picos. O carbono, nitrogênio e oxigênio (1s) foram analisados através da combinação de picos na forma Gaussiana-Lorentziana obtidas através do software do equipamento (SDP32-XPS International). Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Superfícies e Interfaces-LSI/UFPR.

### **3.3.4.5 Hidrofobicidade**

O grau de hidrofobicidade das espumas, antes e após a graftização foi determinado a fim de avaliar afinidade por meios orgânicos, via teste de partição com uma mistura de hexano/água. O teste consiste na distribuição de um sólido entre dois líquidos imiscíveis (RIBEIRO, 2000).

Amostras de espumas (0.3 g) cortadas em pequenos flocos foram adicionadas a 40 mL de água destilada a temperatura ambiente (25 °C) sendo agitados vigorosamente com um bastão de vidro durante 3 minutos. Posteriormente adicionou-se 40 mL de hexano (agitação por 3 minutos), seguido de repouso por 5 minutos até completa separação de fases. Coletavam-se as espumas que ficaram

em cada fase. O cálculo do grau de hidrofobicidade foi efetuado de acordo com a Equação 3.3

$$\% \text{Hidrofobicidade} = \frac{m \text{ de PU (1)} - m \text{ de PU (2)}}{m \text{ de PU}_{\text{total}}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

onde: m (1) : massa de PU (g) na fase orgânica e m (2) : massa de PU (g) na fase aquosa.

#### 3.3.4.6 Resistência em Solventes

As amostras de espumas graftizadas e não graftizadas foram avaliadas quanto ao grau de inchamento em solventes a fim de se determinar parâmetros de solubilidade, através da Norma ASTM 4 71 e 1239. Foram utilizados como solventes o acetato de etila (Vetec), tolueno (Vetec) e THF (Vetec), todos previamente purificados como consta em PERRIN, 1988.

As amostras foram colocadas em contato com o solventes durante 7 dias e após esse período retirou-se a amostra do solvente, deixou drenar por 1-2 minutos e mediu-se a massa sorvida. Após 30 minutos, mediram-se as dimensões dos corpos-de-prova inchados. O grau de inchamento foi determinado segundo a Equação 3.4:

$$GI = \frac{m - m_o}{m_o} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

onde: GI= grau de inchamento em (%), m = massa inicial do PU (g), m<sub>o</sub>= massa final do PU após contato com o solvente.

### 3.3.4.7 Avaliação da Capacidade de Sorção em Diferentes Meios

Os ensaios de capacidade de sorção de óleo e o teor de água foram realizados conforme descritos nos itens 3.2.8 , 3.2.8.3,3.2.8.4 e 3.2.10

### 3.3.4.8 Eficiência de Recuperação do Óleo e Reuso como Sorvente

Após o ensaio de sorção, a quantidade de óleo recuperada do sistema óleo-água é quantificada em relação ao conteúdo de óleo inicial disperso, sendo reportada como eficiência de remoção de óleo de acordo com a Equação 3.5 (ABOUL-GHEIT *et al.*,2006)

$$E(\%) = \frac{mo}{mb} \cdot 100 \quad (3.5)$$

onde: E(%)= Eficiência de limpeza; *mo* = massa de óleo sorvido pela espuma e *mb* = massa inicial de óleo na água.

Após os ensaios de sorção, todas as amostras foram submetidas novamente ao mesmo ensaio do item 3.3.4.8. As amostras eram comprimidas manualmente para retirada do óleo, passadas em um papel absorvente para retirado de todo óleo residual, em seguida submetida novamente ao mesmo ensaio de sorção. Esse ensaio serviu para avaliar a capacidade de reuso das espumas como sorvente e foram realizadas por mais duas vezes.

### 3.3.4.9 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Os ensaios de DMA foram conduzidos no modo de compressão, no DMA Netsch 242 com atmosfera de N<sub>2</sub>. A frequência da força de oscilação foi de 1, 25 e 50 Hz na faixa de temperatura de -100° C a 100 ° C, uma taxa de aquecimento de 3°C/min. A área média do corpo-de-prova era aproximadamente 176,71mm<sup>2</sup>, sendo a análise realizada no Laboratório de Análise Térmica do LACTEC/UFPR.

### 3.4 Metodologia – Parte III

Depois de realizados os ensaios de sorção foram selecionados os resultados na concentração de 30 g de óleo em água do mar, visto que o comportamento foi mais homogêneo, a partir destes foi feita à análise estatística como segue.

#### 3.4.1 Análise Estatística do Planejamento Fatorial da Graftização do PU

As variáveis escolhidas para serem investigadas empregando o planejamento fatorial foram: o volume do monômero estireno (STY), a concentração do iniciador (NCA) e o tempo de reação, conforme especificados na Tabela 3.5. As demais variáveis, como a temperatura de reação e a massa do PU foram mantidas constantes.

Para a realização do planejamento fatorial é necessária a construção de uma matriz na qual é especificado cada um dos experimentos (BARROS NETO, 1996: TEOFILO; FERREIRA, 2006). Essa matriz foi construída através do delineamento utilizando o *Software* MINITAB 14 e para análise estatística utilizou-se, além desse último, também o *Software* FATORIAL. A matriz para o planejamento fatorial  $2^3$  é detalhada nas Tabelas 3.6. O planejamento indicou o número de 8 ensaios, sendo realizados em duplicatas, tendo como resposta a capacidade de sorção no equilíbrio (CS).

Tabela 3.6 - Matriz do planejamento fatorial  $2^3$

Experimento	STY	NCA	<i>t</i>
1	1	1	1
2	2	1	1
3	1	2	1
4	2	2	1
5	1	1	2
6	2	1	2
7	1	2	2
8	2	2	2

O efeito principal de uma variável é, por definição, a média dos efeitos da variável nos dois níveis das outras variáveis, e é calculado pela diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior para todos os

experimentos. Portanto, neste caso, para a variável STY podemos utilizar a Equação 3.6.

$$STY = \overline{a_+} - \overline{a_-} \quad (3.6)$$

onde,  $\overline{a_+}$  e  $\overline{a_-}$  são as respostas médias observadas para os níveis superior e inferior da variável.

Além dos valores dos efeitos principais, têm-se os efeitos de interação de variáveis, que mede o quanto duas ou mais variáveis interagem, isto é, quanto o efeito de uma variável depende do nível da outra. Neste caso, os efeitos de interação são dados pelos produtos: STY \* NCA, STY\*t, NCA\*t e STY\*NCA\*t.

Cada amostra foi preparada em duplicata para a realização da estimativa do erro experimental associado à determinação de uma resposta individual. O erro foi calculado segundo a Equação 3.7.

$$s_i^2 = \frac{\sum d_i^2}{n-1} \quad (3.7)$$

onde, a variância ( $s_i^2$ ) é dada pelo somatório dos quadrados das diferenças  $d_i$ , ou desvios, de cada valor individual em relação a média de todos os valores da amostra, dividido por  $n-1$ , sendo que  $n$  representa o número de repetições do experimento.

A variância de cada efeito ( $S^2$ ) é dada pela Equação 3.8:

$$S^2 = \frac{\sum s_i^2}{N} \quad (3.8)$$

onde:  $N$  representa o número de experimentos do planejamento fatorial.

Portanto, o erro padrão de cada efeito é obtido pela raiz quadrada da variância dos efeitos divididos por dois de acordo com a Equação 3.9, e o erro da média corresponde a metade desse valor.

$$V(efeito) = \left( \frac{S^2}{2} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

Na análise estatística dos dados descritos no item anterior, aplicou-se a técnica da Análise da Variância Clássica (ANOVA), considerando-se que os dados seguem a distribuição Gaussiana (Normal) de probabilidade. Isso foi verificado aplicando-se o teste de Kolmogorov-Smirnov que forneceu um **valor-p** de  $0,150 > 0,05$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Triagem - Parte I

Devido à variedade de amostras fornecidas pela indústria foi necessária uma triagem do material, que resultou em seis tipos, aqui denominados de PU A, PU B, PU C, PU D, PU E e PU F.

#### 4.1.1 Determinação da Densidade Aparente

As diferentes espumas apresentaram os seguintes valores de densidade mostrados na Tabela 4.1. Observa-se que os valores estão situados na faixa de espumas de baixas densidades (VILAR, 2004), sendo as amostras PU A e PU B as menos densas com relação às demais. Essas diferenças de densidades são devido à variação do teor de água utilizado na formulação desses materiais, sendo considerados resultados próximos aos avaliados na indústria fornecedora das amostras.

Tabela 4.1 - Densidade aparente das espumas de PU.

Amostra	Densidade ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
PU A	13,2
PU B	17,3
PU C	21,5
PU D	19,3
PU E	25,5
PU F	25,9

#### 4.1.2 Determinação da Área Média e do Número de Poros das Espumas

Através da análise das imagens por microscopia ótica e dos cálculos realizados a partir destas, pode-se visualizar e determinar os parâmetros estruturais das amostras. Como todas as amostras de espumas apresentaram distribuição de poros heterogênea, optou-se por mostrar somente as fotomicrografias de PU A e PU



B. A Figura 4.1 mostra essas fotomicrografias, nas quais se podem observar os poros (região mais clara) e os espaços intersticiais (regiões mais escuras). Entretanto, não é possível verificar diferenças significativas nas imagens dessas espumas. A área média de poros de PU A é  $0,105 \text{ mm}^2$  e PU B  $0,063 \text{ mm}^2$ . A Figura 4.2 mostra o número de poros de cada amostra, sendo PU B a que apresentou 120 poros/ $\text{cm}^2$  e as demais exibiram valores muito próximos, porém abaixo de 90 poros/ $\text{cm}^2$ . A Figura 4.3 mostra o padrão de distribuição dos poros dessas espumas, na qual se verifica que PU-A apresenta uma distribuição mais homogênea da área média dos poros do que PU-B.

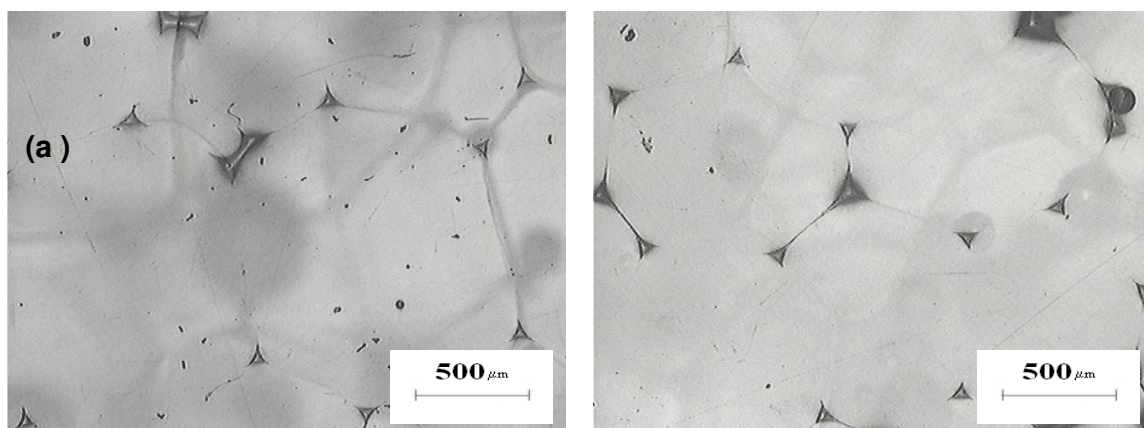


Figura 4.1 - Fotomicrografia de MO das espumas: (a) PU A e (b) PUB.

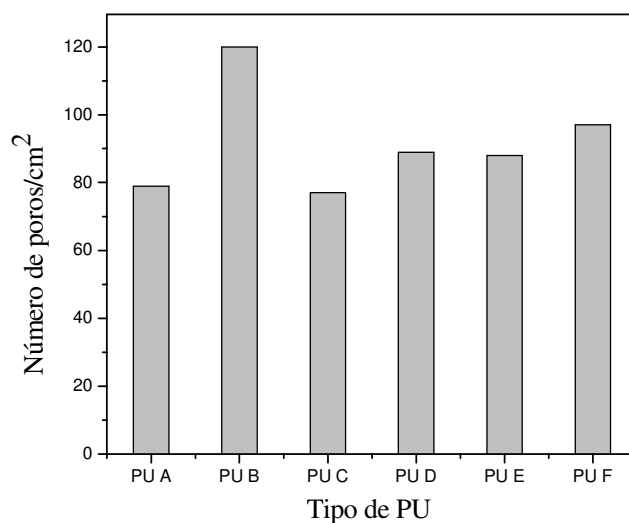


Figura 4.2 - Número de poros por  $\text{cm}^2$ .

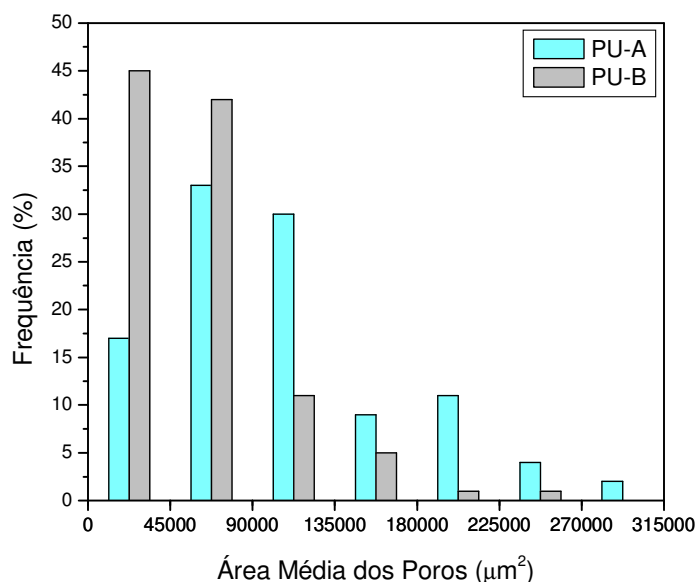


Figura 4.3 - Histograma de Distribuição da área média dos poros

#### 4.1.3 Avaliação da Morfologia das Espumas por MEV

As fotomicrografias de MO não mostram as relações tridimensionais, entretanto através das imagens de MEV podem-se obter as informações sobre a morfologia da superfície dessas espumas. A Figura 4.4 (a e b) mostra essas estruturas, nas quais podemos notar que algumas células permanecem como um filme fino não colapsado. Esse fenômeno ocorre durante a fase de espumação, sendo comum algumas células permanecerem parcialmente fechadas. Não são mostradas as fotomicrografias de MEV para as outras amostras por serem semelhantes quanto ao aspecto visual. Observa-se também que o tamanho das células (poros) não é uniforme para todas as amostras analisadas. A heterogeneidade na forma e tamanho das células é considerada normal, em se tratando de materiais celulares de PU, como já discutido no Capítulo 2.

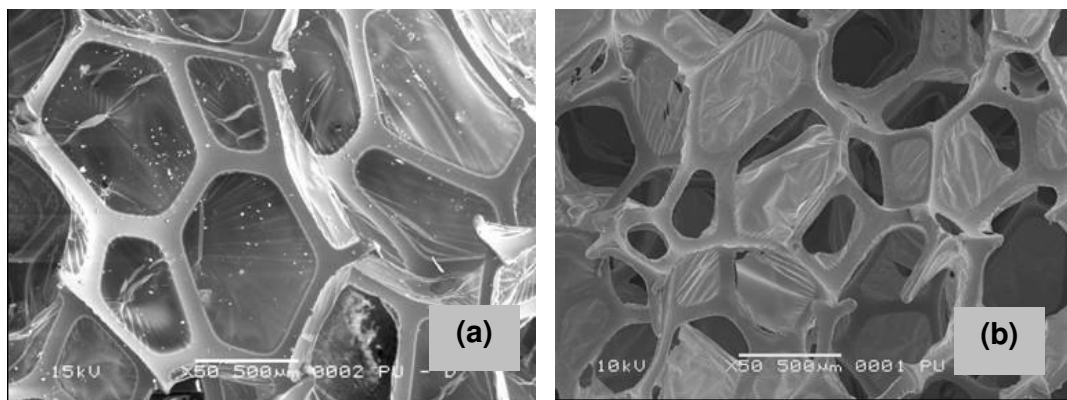


Figura 4.4 - Fotomicrografia de MEV da espuma: (a) PUA e (b) PU B (500 X)

#### 4.1.4 Determinação do Índice de Cristalinidade por Difração de raios X

A Figura 4.5 mostra os difratogramas de Raios X das amostras PU A e PU B. Observa-se que PU A apresentou grau de cristalinidade de 7, 1% e PU B 4,5 %. Portanto, PU A é menos amorfa do que PUB. Os difratogramas das demais amostras não são mostrados, devido apresentar valores dentro dessa faixa apresentada. Esse padrão de difração é relatado em CAO *et al.*,(2006) para espumas de PU.

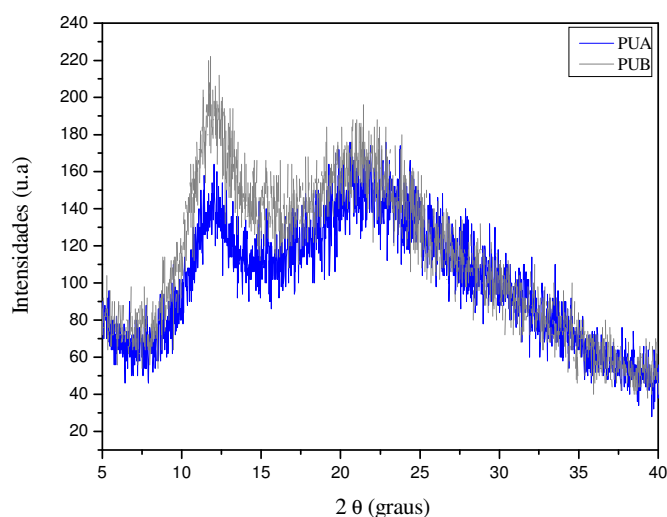


Figura 4.5 - Difratograma de Raios X da espumas PU A e PU B

#### 4.1.5 Identificação de Grupos Funcionais por FTIR

As amostras de espuma PU não diferem quanto aos materiais de partida, logo, não há diferenças entre os grupos químicos presentes nas amostras. Por outro lado, essas amostras diferem no teor de água da formulação para obter as diferentes densidades. Isso poderia implicar maior teor de grupos uréia nas espumas (WIRPSZA, 1993). Para efeito de caracterização, a Figura 4.6 mostra espectro de FTIR somente da amostra PU B. A Tabela 4.2 fornece um resumo das regiões e o número de onda com as suas respectivas atribuições, características dos sistemas de poliuretanos. A região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  é associada com a ligação N-H (uretana), bandas nas regiões  $2950$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao estiramento assimétrico de  $\text{CH}_2$  (no caso, C-H de poliéter). A banda compreendida entre  $2300$  e  $2200\text{ cm}^{-1}$  são relativas à ligação N-C-O. A região de  $1710$  é relacionada à ligação C=O (estiramento de H ligado) e a região de  $1730\text{ cm}^{-1}$  é associada ao H não ligado. A presença do grupo C=O (carbonila) é uma medida direta da extensão das frações dos domínios rígidos encontrados classicamente em poliuretanas. Bandas nas regiões de  $1100$ ,  $1150$  e  $1250$  estão relacionadas à ligação C-O-C (éter), bem como bandas em  $1605$ ,  $1540$  e  $870$  são devido às estruturas de aromáticos, tais como C=C de anel benzênico.

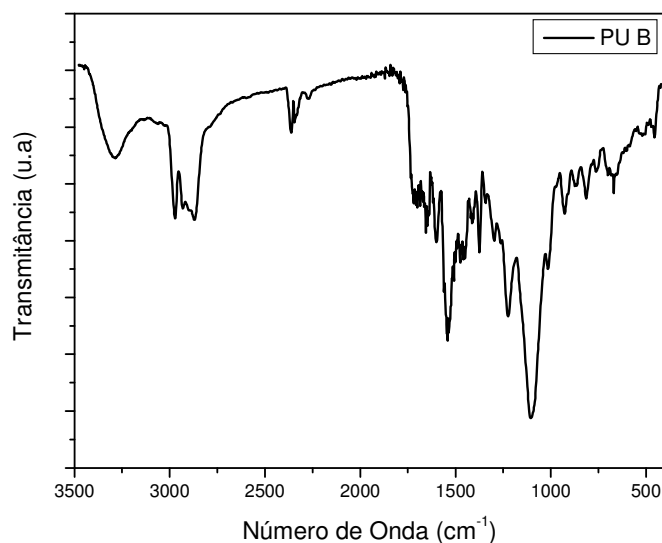


Figura 4.6 - Espectro de FTIR da amostra PU B

Tabela 4.2 - Principais bandas características de PU e suas e atribuições

Região Características ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
1730	Uretana livre
1715-1710	Uréia solúvel
1697 1695	Uréia livre
1661	Uréia intermediária
1645-1640	Uréia (H-ligado)
1710 1700	Uretana (H-ligado)
1697	Uréia (H-solúvel)
1638	Uréia (H-associado)

#### 4.1.6 Avaliação da Capacidade de Retenção/Sorção em Ambiente seco (sistema estático)

A Figura 4.7 mostra o perfil de retenção de óleo-cru (API 27) à temperatura ambiente para as amostras de PU.

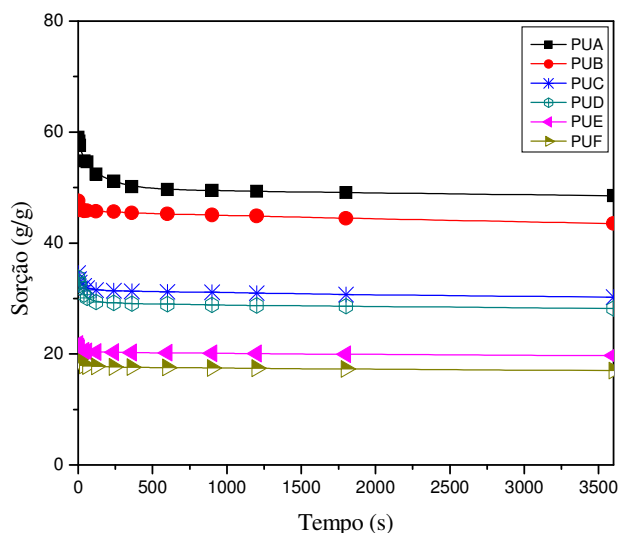


Figura 4.7 - Capacidade de retenção de óleo das diferentes espumas de PU

Observa-se que as espumas PU A e PU B apresentaram os maiores valores de capacidades de retenção do que as outras amostras. Além disso, podemos verificar que PU C e PU D exibiram valores intermediários de retenção com relação às outras amostras, tendo PU E e PU F apresentado os menores valores de retenção. Por outro lado, podemos notar que essas amostras conseguem reter todo

o óleo sorvido e com pouca drenagem do mesmo (perfil linear). Somente a amostra PU A drenou ligeiramente o óleo com relação às demais, mas esse fato não a inviabiliza como sorvente. Esses resultados indicam que espumas de menores densidades exibem um melhor comportamento de sorção de óleo do que as espumas mais densas, para mesmas condições de ensaio, ou seja, mesmo óleo e mesma temperatura. A estrutura de poros permite uma difusão rápida do óleo e grande acúmulo deste. Além disso, a mobilidade é facilitada no meio poroso menos denso. Este fenômeno também foi observado por Gumtz e Meloy (1975) que avaliaram o desempenho de espumas de poliesteruretana reticulada pós-consumidas na sorção de diferentes óleos. Estes autores concluíram que espumas com 100 poros/cm<sup>2</sup> são aceitáveis para sorção de óleos menos densos e que as mesmas espumas com 20 poros/cm<sup>2</sup> são mais apropriadas para sorver óleos mais densos. Além disso, Wei *et al.*, (2003) observaram o mesmo comportamento em mantas de polipropileno e em fibras celulósicas. Os autores afirmam que a maior porosidade do material sorvente pode acarretar em menor capacidade de retenção ou ancoragem se o óleo tiver baixa viscosidade. Duong e Burford (2006) também verificaram a ocorrência desse fenômeno no estudo de espumas de PU com diferentes densidades, tendo esses materiais apresentado valores de capacidades de sorção aproximadamente de 80 g/g para a espuma com densidade de 6 kg.m<sup>-3</sup> e aproximadamente 25 g/g com a espuma de densidade 9 kg.m<sup>-3</sup> para um óleo leve.

Nesse caso, podemos dizer que as espumas de PU com 120 e 79 poros/cm<sup>2</sup> e densidades variando entre 13 e 17 kg.cm<sup>-3</sup> apresentam boas características de sorção. Uma vez que as amostras PU A e PUB aliam altas taxas de sorção, retenção e apresentaram um perfil cinético de sorção rápido, fizeram a escolha desses dois materiais para as etapas posteriores desse trabalho.

#### **4.1.7 Avaliação da Capacidade de Sorção de Óleo em Meios Aquosos (Água do Mar e Bidestilada)**

No ensaio estático mostrado na Figura 4.8, empregou-se o óleo de grau API 27 na ausência de água. A amostra PU B apresentou melhor desempenho como sorvente com relação à PU A, chegando a atingir a capacidade de 85 g/g no tempo

3000 minutos. Entretanto, PU A ainda exibe um valor de 58 g/g no mesmo tempo. Considerando os sistemas poliméricos utilizados como sorventes, esses valores atingidos pelos dois sistemas são reportados como altas taxas de sorção, se comparados aos sistemas comerciais empregados nas operações de limpeza, como é o caso das mantas de polipropileno ou mesmo polietileno, como os encontrados no estudo de ABHOUL-GHEITH (2006).

Pode-se considerar que os dois sistemas atingem a saturação em 1550 minutos, pois há o início de um platô nesse tempo até o tempo máximo estudado, ou seja, 3000 minutos.

A capacidade de sorção das espumas estudadas é mais alta do que a de materiais poliméricos reportados por COPPER *et al.* (1994) que estudaram a eficiência de flocos de uma poliamina na sorção de óleos de diferentes viscosidades (10-50000 cP). Esses autores concluíram que a capacidade máxima de sorção desse material foi de 57 g/g óleo para óleo de viscosidade entre 10-100 cP, sendo esta capacidade 35 vezes maior do que para as outras diferentes classes de viscosidade dos óleos.

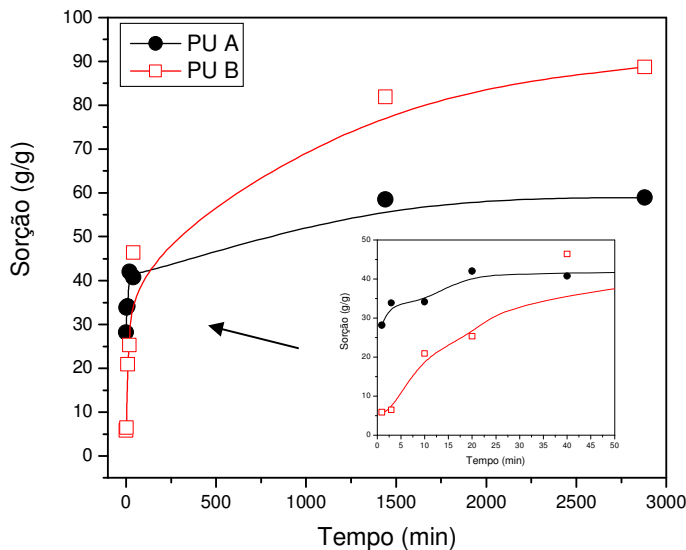


Figura 4.8 - Sorção estática (ausência de água)

No estudo da sorção nos diferentes meios aquosos, utilizou-se óleo de grau API 24,1. Verifica-se na Figura 4.9 que PU A apresentou melhor desempenho como sorvente no sistema óleo-água destilada do que PU B, que apresentou um

comportamento mais linear, possivelmente devido aos parâmetros morfológicos, tais como poros maiores, que facilitam a difusão e acúmulo do óleo. Já para o sistema em água do mar, o perfil cinético apresentou maior similaridade, entretanto, a amostra PU B ainda mostrou menor capacidade de sorção. A explicação provável para a diferença observada na cinética do processo nos diferentes meios pode ser devido aos seguintes fatores: a) as forças de interação entre sorvente/óleo e sorvente-água, bem como a interação água-óleo são distintas; b) no caso do meio aquoso marinho, há uma grande concentração de sais dissolvidos, sendo em maior quantidade o cloreto de sódio, que pode atuar na interface dos sistemas, fato que não ocorre de modo similar no sistema com água destilada. Além disso, pode ter havido um aumento da viscosidade do óleo pela incorporação de uma quantidade de água ao sistema, como já reportado em RIBEIRO (2000). Esse fato pode ter contribuído para diminuir a mobilidade do óleo no sistema com o menor área de poros, como é o caso de PU B.

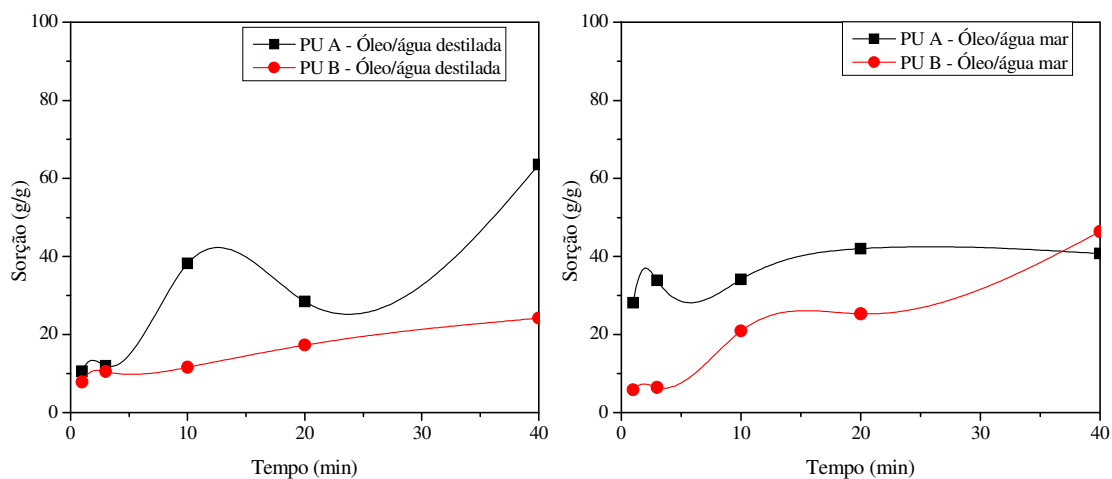


Figura 4.9 - Curva de sorção do sistema (a) óleo/água destilada e (b) óleo/água do mar



#### 4.1.8 Determinação do Conteúdo de Água Sorvido no Sistema Óleo/Água do Mar

A massa sorvida pelas espumas de PU não se referiu somente à sorção do petróleo, uma vez que as amostras também absorvem água. A água que fica retida no sorvente é aquela que permanece incorporada ao óleo, já que há uma alta concentração de sais altamente higroscópicos, como é o caso do cloreto de sódio, constituinte salino em maior percentagem nesse sistema. Essas taxas foram determinadas por destilação do material como descrito no item 3.2.10. Verifica-se que a sorção é proporcional ao tempo de contato, de modo que em tempos mais longos, maiores quantidades de água são sorvidas. Entretanto, esses valores são muitos baixos, devido às características químicas do tipo de espuma, que apresentam grupos hidrofóbicos. Além disso, comparando-se as taxas de sorção de água com as taxas de sorção de óleo, verifica-se que a performance do PU como material sorvente não fica comprometida para utilização em operações de limpeza em ambientes aquosos. A Tabela 4.3 mostra a sorção de água nas amostras de PU. A percentagem de água sorvida com relação ao óleo sorvido não excedeu a 10% para o conteúdo de 2,9 g.

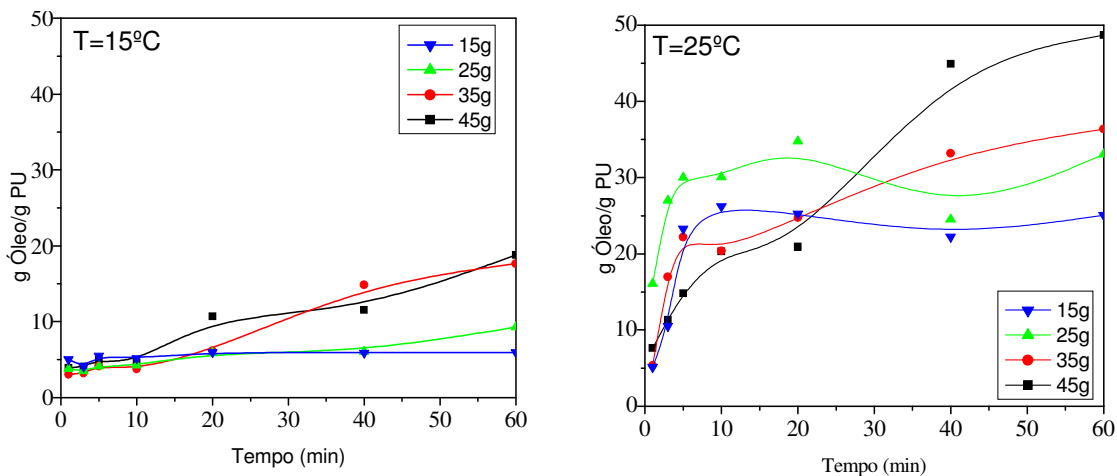
Tabela 4.3 - Conteúdo de água do mar artificial sorvido pelas amostras PU A e PU B

Tempo de sorção (min)	Teor de água (g)	
	<b>PUA</b>	<b>PUB</b>
1	<0,1	<0,1
3	<0,1	<0,1
5	0,16	0,3
10	0,2	0,2
20	0,7	0,2
40	1,6	1,3
60	0,8	0,9
1440	2,7	2,9
2880	1,8	2,8

#### **4.1.9 Sorção em Óleo-cru e Diesel Marítimo em Diferentes Concentrações e Temperaturas**

Como já comentado anteriormente, o comportamento da cinética de sorção é dependente da concentração do soluto, da temperatura e do tempo de contato entre as fases, bem como das características físicas e químicas das espumas. Essas dependências foram constatadas nos experimentos realizados.

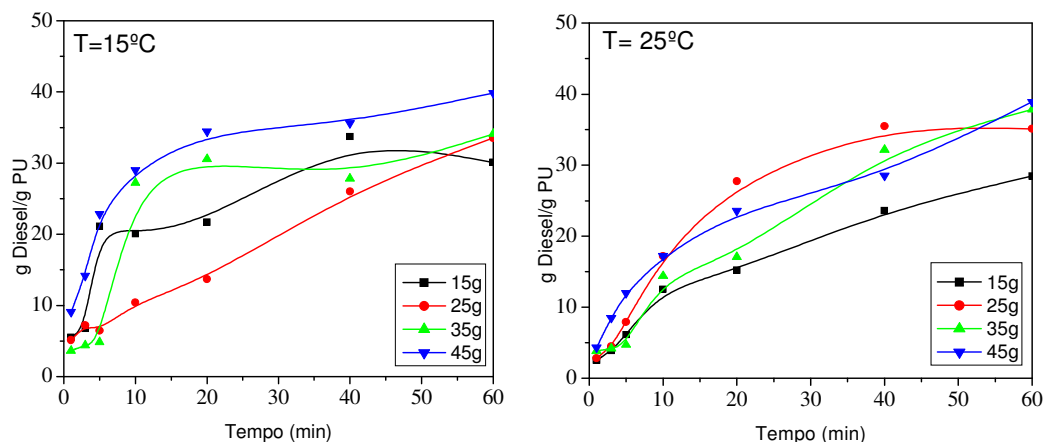
Na Figura 4.10, pode-se notar que o aumento da temperatura causa um aumento da capacidade de sorção e ainda, acelera o processo, já que a 25°C necessita-se de um tempo menor para atingir o equilíbrio nos tempos avaliados. A diminuição da temperatura acarreta em uma diminuição da viscosidade, diminuindo assim a mobilidade do óleo nas espumas, dificultando a difusão e o acesso aos poros. Os valores de capacidade de sorção para o tempo de 60 minutos são menores a temperatura de 15 °C do que na temperatura de 25 °C para as mesmas concentrações óleo/água. Esse fenômeno é muito bem discutido por vários autores (RIBEIRO, 2000; TANOBE *et al.*, 2005; DUONG; BURFORD (2006). Ainda na Figura 4.10, para o ensaio realizado na menor temperatura, pode-se observar que para as menores concentrações de óleo/água (15 e 25 g/100 mL), o sistema entra em regime de saturação logo nos primeiros estágios do tempo, visto que todo óleo disponível é absorvido rapidamente, o que já não ocorre para as outras duas concentrações, que só começam a entrar em regime de equilíbrio em tempos mais longos. O perfil da curva a 25 °C é diferente, visto que o regime de saturação só irá ocorrer num tempo próximo aos vinte minutos para as menores concentrações de óleo. Entretanto, os valores são maiores, como já discutido anteriormente.



Figuras 4.10 - Perfil cinético de sorção: (a)  $15^{\circ}\text{C}$  e (b)  $25^{\circ}\text{C}$ , variando a concentração de óleo.

A Figura 4.11 mostra o perfil da sorção de óleo Diesel marítimo em diferentes concentrações de óleos/água nas temperaturas de  $15^{\circ}\text{C}$  e  $25^{\circ}\text{C}$ . Nela podemos observar que o fator temperatura influenciou ligeiramente de modo positivo na capacidade de sorção, pois a viscosidade tendo dobrado de valor em relação à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , favorece a ancoragem e a sorção do óleo nos poros.

O perfil de sorção para o óleo diesel não sofreu alterações significativas com a variação da temperatura, visto que este óleo possui uma viscosidade baixa e a mobilidade do mesmo não variou para que se pudesse observar grande diferença na sorção, diferente do que ocorreu com o óleo-cru, onde a relação das viscosidades do óleo em relação ao diesel é da ordem de 30 vezes. Entretanto, para a concentração de 25 g a  $15^{\circ}\text{C}$  foi observado inesperadamente um perfil semelhante ao do óleo-cru a  $15^{\circ}\text{C}$ .



Figuras 4.11 - Perfil cinético de sorção de diesel marítimo a (a) 15 °C e (b) 25 °C

O aumento do gradiente de concentração para valores próximos da saturação (35-45g) do óleo provocou um aumento da capacidade de sorção como esperado, pois a espessura do filme de óleo na água é maior, diminuindo-se a influência da interface sorvente/água e sorvente/ar, devido ao aumento da disponibilidade de óleo no sistema e ainda promovendo uma menor resistência à transferência de massa. A espuma estudada tem uma morfologia não uniforme, com tamanho de poros diferenciados, o que influencia diretamente na sorção o que pode ser visualizado nas curvas a 25 °C mais detalhadamente.

A sorção de óleos em meios porosos no sistema aquoso também é função das interações óleo-sorvente e água-sorvente (RIBEIRO, 2000). A sucção capilar está diretamente ligada à porosidade, bem como o acesso à superfície interna dos poros da espuma. Por outro lado, a hidrofobicidade determina as forças atrativas capazes de adsorver substâncias aderidas à superfície do material. A hidrofobicidade das espumas, determinadas pelos testes de partição hexano/água corresponde às características químicas do material e geralmente são associadas às forças de van der Waals e a adsorção física.

No estudo em questão, os óleos avaliados são basicamente hidrocarbonetos e hidrocarbonetos associados mais complexos. Estes diferem levemente em sua composição química. Entretanto as suas propriedades de transporte, tais como, viscosidade, e a relação entre a tensão superficial e a viscosidade são diferentes em todos os casos estudados. O óleo de baixa viscosidade tem maior molhabilidade, pois

apresenta os valores mais altos de coeficientes entre tensão superficial/viscosidade. Para o óleo de grau API 27 essa relação é de 0,71 e para o óleo de grau API 29.1 é da ordem de 0,23. Logo, nas mesmas condições o óleo mais leve apresenta uma molhabilidade cerca de 3 vezes maior do que a do óleo mais pesado.

A drenagem, por sua vez, é muito maior para o óleo mais leve. Choi e Cloud (1992), no estudo sobre sorção em fibras têxteis, reportaram que o aumento na viscosidade do óleo diminui a velocidade de sorção por retardar o movimento interno do óleo nas fibras naturais. A viscosidade aumenta a aderência do óleo sobre a superfície das fibras e dentro dos capilares, reduzindo a drenagem. O número de vazios, responsáveis pela baixa densidade, é o responsável pela grande acumulação de óleo. Nesse caso, podemos fazer uma analogia com o sorvente em questão, a espuma porosa, visto que a fenomenologia é similar.

A cinética do processo de ascensão capilar é função da molhabilidade do substrato, do número e tamanho dos capilares ou poros, e do aumento de volume depois do contato com o líquido sorvido. Na absorção, a acumulação de óleo ocorre através da sucção capilar.

Não foi possível para esse estudo, estabelecer quais processos ocorrem preferencialmente, se absorção ou adsorção, visto que eles ocorrem simultaneamente. Além disso, como o sistema óleo é muito complexo, estabelecer o que é adsorvido torna-se impraticável, visto que vários compostos presentes nos óleos podem ser adsorvidos. Ribeiro (2000) também reporta esse fato no seu estudo sobre sorção de petróleo em *Salvinia herzogii*. Além disso, quantificar o processo torna-se impraticável devido à complexidade de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes nos óleos.

Os processos de partição entre a fase aquosa e o um sorvente, como é o caso da espuma de poliuretano, é influenciado por vários fatores, a começar pela natureza hidrofóbica da matriz polimérica, que apresenta distintos grupos funcionais polares, e a diversidade de interações com as diferentes espécies químicas do meio, por mecanismos distintos e complexos. As espumas de poliuretanos, ao contrário de outros materiais sorventes sólidos, tais como resinas de troca iônica, carvão ativado e zeólitas, geralmente não permitem predizer, através de um modelo, a partição entre as fases. Um aspecto observado por Chow (1992) é que um fator adicional pode estar

envolvido quando da interação entre compostos orgânicos contendo grupamentos fenólicos ou carboxílicos que são capazes de formar ligações de hidrogênio. Nesse caso, o tipo de poliol irá influenciar na eficiência da sorção, pois as ligações de hidrogênio são mais fortes em espumas do tipo poliéter do que nas espumas contendo poliéster na estrutura polimérica. Ainda que uma espuma comercial, como é o caso em questão, tivesse a sua composição e propriedades bem caracterizadas e adequadas para ser utilizada como material de sorção, sistemas ainda não investigados deveriam ser individualmente caracterizados, pois parâmetros como capacidade de sorção, por exemplo, podem divergir bastante entre diferentes sistemas (FERREIRA, 2003).

## **4.2 Modificação do Polímero - Parte II**

Após a triagem da primeira etapa, a amostra escolhida para essa segunda etapa foi a espuma PU A, por apresentar as melhores características de sorção/retenção de óleo, a qual será denominada agora como PU e após modificação denomina-se PU 1, PU 2, PU 3, PU 4, PU 5, PU 6, PU 7, PU 8 e/ou PU-g-PS 1, PU-g-PS 2, PU-g-PS 3, PU-g-PS 4, PU-g-PS 5, PU-g-PS 6, PU-g-PS 7, PU-g-PS 7, respectivamente.

### **4.2.1 Morfologia das Espumas Graftizadas Através de MEV**

A influência da formação do graftizado na morfologia das espumas foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A morfologia da amostra comercial de PU apresenta superfície lisa com alguns pontos de sujidades na superfície. Após a graftização, a superfície é rugosa, do tipo bifásico, com pontos de segregação de fases, provavelmente de PS que ficou disperso na matriz de PU, conforme se vê na Figura 4.12.

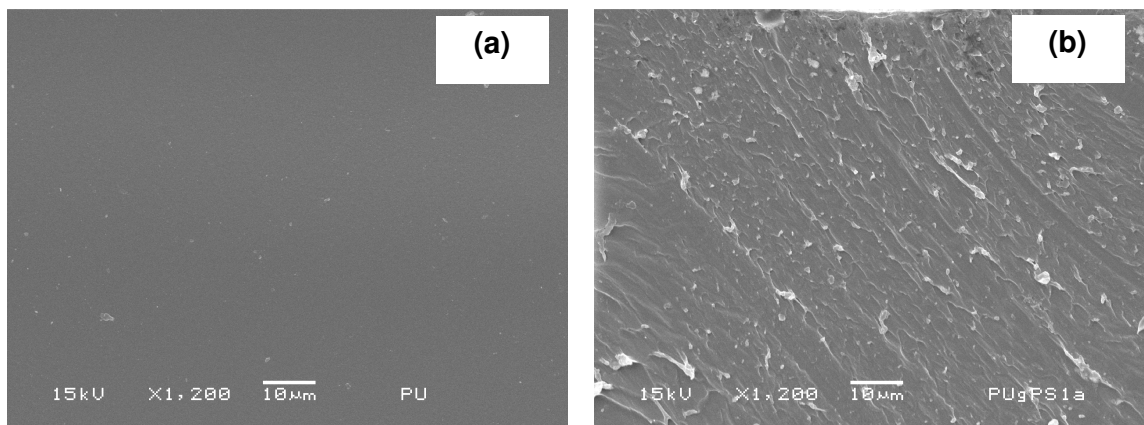


Figura 4.12 - Fotomicrografia de MEV das amostras: (a) PU 0 e (b) PU 1

Os aglomerados de poliestireno parecem soltos na matriz de poliuretanos (regiões com domínios mais claros) no caso da amostra PU 1. De modo geral, todas as demais amostras graftizadas apresentam morfologia semelhantes, com heterogeneidade na distribuição das fases (ZHU *et al.*, 2005) também observaram estruturas desse tipo no estudo em membranas de PU-g-PS. Desse modo, acreditamos que aumento da rugosidade e dos domínios na superfície pode implicar um aumento da área superficial.

A fim de avaliar se o poliestireno formado se encontrava na superfície do PU como homopolímero, as amostras da condição PU 1 e PU 8 foram submetidas a uma tentativa de solubilização com tolueno, deixando-as em contato com esse solvente durante uma semana (JIN *et. al.*, 2005). Ao final desse período, as amostras foram submetidas novamente ao exame por MEV. Conforme se vê na Figura 4.13, o poliestireno continuava presente. Pode-se concluir portanto, que o PS presente estava graftizado ao PU e não na forma de homopolímero. Assim, o PS formado não estava como um revestimento físico no PU, sim quimicamente ligado, como esperado, visto que após evaporar todo o solvente, não foi possível formar nenhum filme, bem como o aspecto de morfologia bifásica continuava existindo. Cassu (2000) também reportou esse fenômeno no seu estudo de blendas elastoméricas de PU-PS.

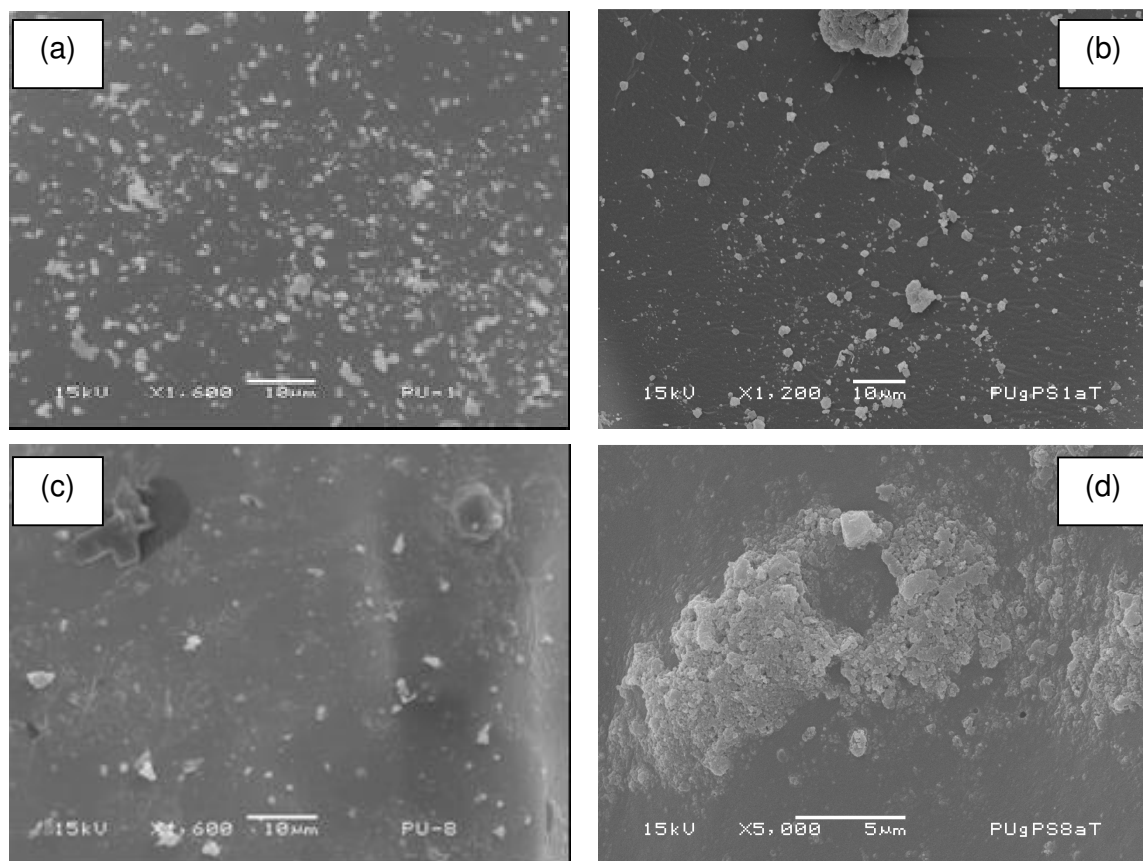


Figure 4.13 - Fotomicrografias de MEV das amostras: (a) PU 1; (b) PU 1 após uma semana em tolueno; (c) PU 8 e (d) PU 8 após uma semana em tolueno

#### 4.2.2 Determinação do Índice de Cristalinidade por Raios X

O padrão de difração das amostras graftizadas segue o mesmo da Figura 4.5, ou seja, apresenta padrão de material amorfo. Entretanto, após a modificação houve uma pequena diferença no grau de cristalinidade como apresentado na Tabela 4.4 (PU 0 - não graftizada e PU 1 a PU 8 graftizadas). Esta variação deve estar associada a um reordenamento das cadeias visto que o monômero estireno pode atuar como solvente, solubilizando cadeias de baixa massa molar, contribuindo dessa forma para aumento do grau de cristalinidade do sistema.

Observa-se que todas as espumas aumentaram o grau de organização molecular, exibindo valores de índice de cristalinidade maiores do que a espuma não



modificada. Entretanto, esses materiais são particularmente amorfos, podendo facilitar a difusão dos meios (sistema água-óleo) na estrutura da espuma.

Tabela 4.4 - Cristalinidade por DRX para as amostras

Amostra	Cristalinidade (%)
PU 0	7,13
PU 1	18,5
PU 2	14,42
PU 3	14,03
PU 4	10,35
PU 5	19,22
PU 6	13,50
PU 7	20,78
PU 8	13,62

#### 4.2.3 Identificação de Grupos Funcionais por FTIR

A Figura 4.14 apresenta os espectros de FTIR de PU 0, PU 1 e PU 5 nas regiões entre  $3500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN *et al.*, 1991). A banda de amida III para PU 1 e PU5 aumenta de intensidade comparada a PU 0, sugerindo que a graftização pode ter ocorrido no átomo N (FENG *et al.*, 2003). Os espectros são caracterizados principalmente pelas seguintes bandas:  $3446\text{-}3140\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento de N–H),  $2976\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento de C–H dos modos de vibração anti-simétricos e vibrações simétricas dos grupos metilênicos),  $2870\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de O–CH<sub>2</sub>),  $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento de amida I: C=O),  $1540\text{ cm}^{-1}$  (amida II: ( $\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-N}} + \nu_{\text{C-C}}$ ),  $1373\text{-}1377\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-N}}$ ),  $1261\text{-}1296\text{ cm}^{-1}$  (amida III: ( $\nu_{\text{C-N}}$ ),  $1100\text{-}1388\text{ cm}^{-1}$  (C–O–C vibrações de estiramento, grupo éter ) e  $766\text{ cm}^{-1}$  (amida IV). As bandas em  $1455\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao “scissoring” de C–H<sub>2</sub> e deformações CH<sub>3</sub>,  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  (torção fora-do-plano de N–H ),  $669\text{ cm}^{-1}$  (C=C, anéis fora-do-plano),  $806\text{ cm}^{-1}$  (Si–O–Si) e  $1459\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento de C–H ).

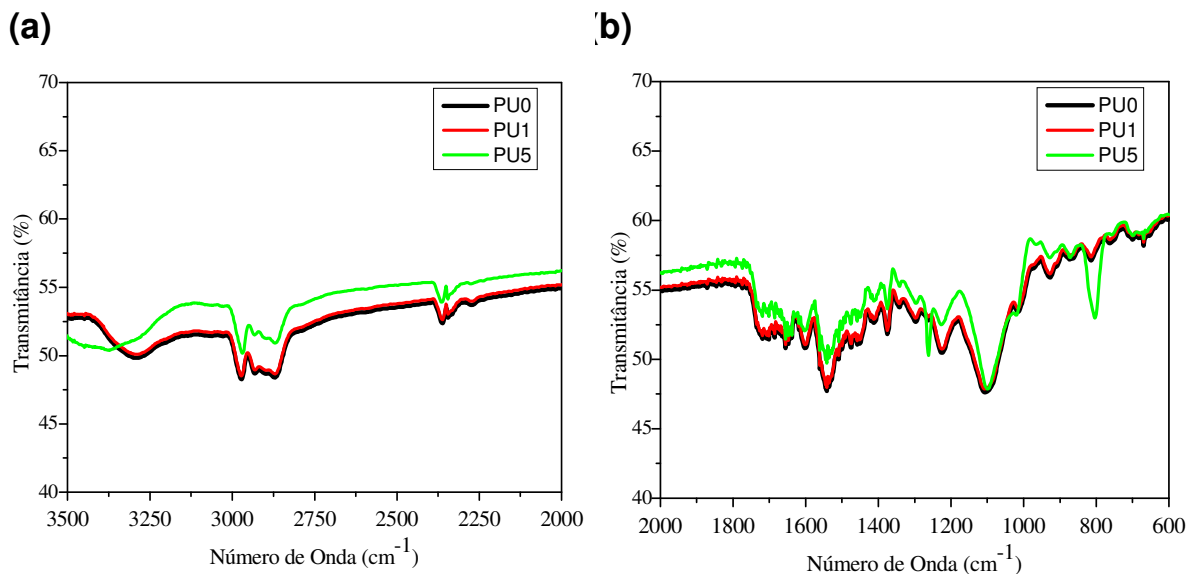


Figura 4.14 - Espectros de FTIR das espumas de PU: (a) região de 3500-2000  $\text{cm}^{-1}$  e (b) região de 2000-600  $\text{cm}^{-1}$

A banda em  $1455 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao “*scissoring*”  $\text{CH}_2$  e deformação de  $\text{CH}_3$ . O estiramento de  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  no segmento rígido e vibração de estiramento do CO aparecem em  $1067 \text{ cm}^{-1}$ . A banda entre  $1002$  e  $1012 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento e oscilação dos  $\text{C}-\text{C}$  e grupos  $\text{CH}_2$ , respectivamente. A banda de amida V aparece em  $695 \text{ cm}^{-1}$ . Bandas de amida IV, V e VI são produzidas pela alta complexidade dos modos contendo uma significativa contribuição da dos modos de vibração dos grupos  $\text{N}-\text{H}$  fora-do-plano, observada em  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Na amostras PU 8, observa-se na região entre  $2000$ - $1800 \text{ cm}^{-1}$  a presença de harmônicos característicos dos sistemas de anéis aromáticos. Todas essas bandas (Tabela 4.5) são reportadas em literatura e as encontradas para as espumas em estudo estão dentro das mesmas faixas reportadas (WILSON *et al.*(2003), MISHRA *et.al.* (2006) JIN *et al.* (2005) observou um pico de baixa intensidade na região entre  $763$ - $695 \text{ cm}^{-1}$  em sistema de PU-PS . Nesse trabalho, Mishra relata que o aparecimento de bandas nessa região corresponde à vibração da torção fora-do-plano de blocos de PS. Dessa forma, o polímero não era um “*graft*”. Essas bandas podem estar com os modos de vibração acopladas à região de amida V, portanto não podemos afirmar que esse fato ocorreu no sistema de PU-g-PS desse trabalho.

Tabela 4.5 - Descrição das bandas de absorção encontradas em espumas de PU.

Absorção (cm <sup>-1</sup> )	Descrição <sup>1</sup>
3446-3140	N-H vibração de estiramento
2976-2800	C-H vibração de estiramento: anti-simétrico e simétrico dos grupos metilênicos.
2870	O-CH <sub>2</sub> vibração estiramento
1600-1800	Amida I: C=O vibração de estiramento
1540	Amida II: ( $\delta_{N-H} + \nu_{C-N} + \nu_{C-C}$ )
1459	C-H vibração de estiramento
1455	CH <sub>2</sub> scissoring and CH <sub>3</sub> deformação
1373-1377	Amida II: ( $\nu_{C-N}$ )
1261-1296	Amida III: ( $\nu_{C-N}$ )
1100-1388	C-O-C vibração de estiramento, grupo éter
1067	O-C=O vibração de estiramento do segmento rígido uretânico
1012	CH <sub>2</sub> : vibrações de estiramento e oscilação
1002	C-C: vibrações de estiramento e oscilação
800	Amida IV, V e VI bandas produzidas pela mistura altamente complexa contendo os contribuições das deformações do N-H fora-do-plano
806	Si-O-Si
766	Amida IV
700-600	N-H :torção fora-do-plano
695	Amida V
669	C=C (anéis fora-do-plano)

#### 4.2.4 Composição Química Superficial por XPS

A Figura 4.15 mostra o espectro de XPS para a amostra PU 0. Os espectros das amostras modificadas não são mostrados, visto que o perfil é semelhante. A partir desses espectros obteve-se a composição atômica da superfície das amostras, com mostrada na Tabela 4.6 e 4.7.

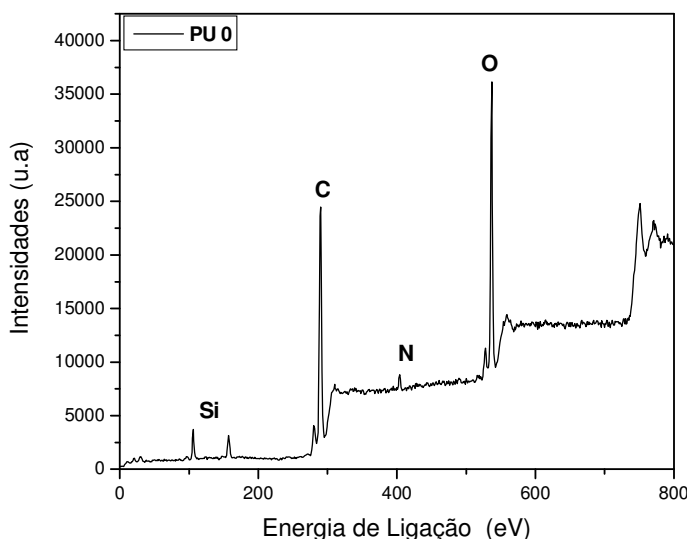


Figura 4.15 - Espectro de XPS típico das amostras de PU 0

A Tabela 4.6 mostra a composição química elementar da superfície das amostras de espumas de PU relativas a C (1s), N (1s) e O (1s). A deconvolução dos picos foi realizada para estimar a proporção das diferentes ligações dos carbonos. (Apêndice).

Tabela 4.6 - Composição Atômica Superficial das amostras por XPS

Amostra	C 1s	O 1s	Si (2s-2p)	N 1s	O/C	N/C	N/O
PU 0	68,75	22,34	7,75	1,71	0,32	0,02	0,08
PU 1	66,08	22,10	10,12	1,76	0,33	0,03	0,08
PU 2	65,55	21,52	12,16	0,77	0,33	0,01	0,04
PU 3	64,12	20,68	12,43	2,77	0,32	0,04	0,13
PU 4	64,11	22,22	8,84	4,83	0,35	0,08	0,22
PU 5	68,77	20,76	7,61	2,86	0,30	0,04	0,14
PU 6	64,99	22,46	10,50	2,04	0,35	0,03	0,09
PU 7	69,83	22,99	3,95	3,23	0,33	0,05	0,14
PU 8	69,07	23,58	3,34	4,00	0,34	0,06	0,17

Pode-se verificar que o maior constituinte dos sistemas é carbono, seguido de oxigênio, silício e nitrogênio. O teor de carbono diminui ligeiramente para as amostras 1 a 5. Isso era esperado, visto que o NCA age como oxidante da superfície. Entretanto, seria esperado que a incorporação do poliestireno pela graftização resultasse em um pequeno aumento no teor como ocorre nas amostras 5,7 e 8.

As amostras PU 4 e PU 8 apresentaram um aumento do teor de nitrogênio. Isso pode ser associado a uma maior segregação de fase entre os sistemas rígidos e flexíveis do PU. Nesse caso, há segregação devido às ligações uréia. A amostra PU 2 apresentou um valor anômalo com relação a todas as amostras. Esse fato também pode ser explicado pelas características próprias dos sistemas, em que uma região da amostra nem sempre é homogênea em sua composição.

O silício encontrado na superfície é devido ao surfactante utilizado na formulação da espuma, o PDMS, que atua como controlador e regulador do tamanho das células.

Pode-se notar que todos os sistemas não apresentaram uma homogeneidade entre as relações O/C, N/C e N/O. Esses sistemas, como já discutido, apresentaram certo grau de heterogeneidade, em nível microscópico, como por exemplo, na questão da distribuição dos domínios (vide aspectos da morfologia, das Figuras 4.12 e 4.13). Wen *et. al.*(1999) e Queiroz *et al.*,(2006) relatam que o fato da relação O/C ser maior do que a relação N/C pode indicar que a fase do segmento flexível está preferencialmente presente na superfície do que o a fase do segmento rígido. Pode ser verificado também que a relação N/O também é muito maior do que a relação N/C. A explicação para o fato é que há a contribuição do PDMS, que também está presente na superfície, o que faz aumentar essas relações. Além disso, o nitrogênio presente existe somente no segmento rígido (HEARN *et al.*, 1988; GRAY *et al.*,2003; KOREMATSU *et.al.*, 2003)

Na determinação dos tipos de ligações químicas superficiais, obtidas a partir dos espectros deconvoluídos para os átomos de Carbono, Oxigênio e Nitrogênio, foram obtidas as relações mostradas na Tabela 4.7, da qual podemos verificar que a relação entre as ligações do tipo C-C/C-H das amostras 2 e 6 mostram valores distintos dos demais, como já constatado.

Na literatura, não há um consenso entre a maioria dos autores que avaliaram a composição superficial por XPS para sistema de poliuretanos (KIM *et al.*, 2005). Os trabalhos relatam que há um erro aproximado de 1,8 eV para o caso das ligações envolvendo esses sistemas de PU, devido à complexidade de funções químicas envolvendo os átomos de oxigênio e nitrogênio Entretanto, os valores encontrados para as ligações tabeladas são muito próximos dos observados em Mishra *et al.*,

(2006). Além disso, as diferenças entre as literaturas divergem quanto ao ângulo de incidência do feixe, nos quais se podem ter concentrações bem diferentes das observadas nesse trabalho, em que o ângulo de incidência do feixe na amostra foi de 90°.

Tabela 4.7 - Comparação entre as áreas das ligações XPS

PU	C - 1s			
	C-C/C-H (284,8 V)	C-O-C (286,4 eV)	N-C=O (289,0 eV)	N-C/C-O (287,5(eV)
PU 0	52,7	42,7	1,8	2,8
PU 1	59,9	34,9	2,1	3,1
PU 2	61,0	36,6	0,9	1,6
PU 3	61,2	36,5	0,8	1,4
PU 4	50,0	40,1	0,6	1,3
PU 5	57,3	36,4	1,6	4,7
PU 6	52,7	36,6	7,3	3,4
PU 7	55,4	36,4	6,3	1,9

PU	O - 1s			
	N-C=O (531,7 eV)	C-O-C (532,8 eV)	O=C-O (533,9 eV)	C-O/Si-O (532,51 eV)
PU 0	26,4	50,7	20,5	2,4
PU 1	40,0	38,7	19,0	2,3
PU 2	22,9	57,7	16,8	2,6
PU 3	29,1	45,9	23,4	1,6
PU 4	27,3	53,1	18,0	1,6
PU 5	36,0	44,5	17,8	1,7
PU 6	29,7	42,6	24,8	2,9
PU 7	22,7	57,2	17,7	2,3

PU	N - 1 s	
	N-C=O (400,2 eV)	N-H (399,5 eV)
PU 0	45,0	25,0
PU 1	68,0	32,0
PU 2	63,5	36,5
PU 3	68,0	32,0
PU 4	54,4	45,6
PU 5	69,5	30,5
PU 6	78,8	21,2
PU 7	88,5	11,5

Depois de graftizadas, esperava-se que as amostras apresentassem um maior conteúdo de ligações do tipo C-C/C-H, visto que o poliestireno só apresenta ligações desse tipo na sua estrutura. Podemos ver que nos sistemas PU 1, PU 2, PU 3, PU 5, PU 7 e PU 8 esse teor aumentou, comprovando que de fato houve

incorporação de PS com relação a amostras de partida (PU 0). A ligação do tipo éter (C-O-C) diminuiu em todos os casos, revelando que houve diminuição do teor de segmentos flexíveis e, conseqüentemente, um novo rearranjo entre o segmento rígido, caracterizadas aqui pelas ligações do tipo N-C=O, as quais mostram um aumento nas condições PU 2, PU 6 PU 7 e das ligações do tipo N-C/C-O, com aumento para os casos PU 1, PU 5, PU 6 e PU 8.

Em relação à graftização do poliestireno, podem ocorrer as seguintes situações:

O NCA pode gerar poucos radicais na cadeia do PU, e quando o poliestireno se liga nesse radical pode haver a formação de uma cadeia do graftizado de PS com baixa massa molar conforme observado por Coutinho e Martins (1992);

O NCA pode gerar vários pontos de radical na cadeia e incorporar PS na forma de graftizado com uma massa molar um pouco maior;

Há a formação do homopolímero que pode competir na questão do crescimento da cadeia do PS do graftizado, diminuindo a eficiência da graftização.

As situações 1 e 2 são controladas pela densidade de ligações cruzadas, ou seja, pelo grau de reticulação do PU, e neste caso, como o material exibe propriedades flexíveis, entende-se que o grau de reticulação não deve ser muito elevado, como é o caso dos poliuretanos rígidos. Então, a ocorrência dos fenômenos 1 e 2 irá determinar o teor de graftização no polímero como um todo.

A fim de averiguar o tipo de sistema formado após a modificação, se consistiam em sistema de blocos ou graftizados de PU e PS, as amostras foram avaliados quanto às propriedades dinâmico-mecânicas, visto que essa técnica de análise forneceria as temperaturas de transição vítrea correspondente ao segmento rígido e a do segmento flexível, além de indicar o grau de miscibilidade entre as fases.

#### **4.2.5 Hidrofobicidade**

O teste de partição na mistura hexano/água (1:1) foi realizado com o objetivo de determinar o grau de hidrofobicidade das espumas, visto que no estudo em questão, os sistemas são aquosos, sendo importante avaliar essa propriedade, uma

vez que as interações existentes entre o óleo, água e o sorvente (espuma) são determinantes nas taxas de sorção.

O grau de hidrofobicidade resultou em 100% para todas as amostras modificadas, sendo, portanto um indicativo que esses materiais, preferencialmente, serão mais rapidamente molhados pelo composto orgânico do que pela água. Esse fato pode-se ser comprovado nos ensaios de sorção, nos quais a quantidade de óleo sorvido é muito superior, em todos os casos, do que a quantidade de água. Este fenômeno foi semelhante ao relatado em Ribeiro (2000) no estudo da interação hidrofóbica entre *Salvinia herzogii* (raízes, caules e folhas) e diferentes óleos.

#### 4.2.6 Resistência em Solventes

Entre os três solventes estudados, o maior grau de inchamento ocorreu em tolueno, seguido de THF e acetato de etila, como mostrado na Tabela 4.8. Essas variações provavelmente ocorreram devido às diferentes interações por forças de van der Waals entre os solventes e as amostras.

Tabela 4.8 - Grau de Inchamento da Espumas em Solventes

Amostras	Acetato de Etila (%)	Tolueno (%)	THF (%)
PU 0	545,7	808,1	666,9
PU 1	499,2	673,5	543,7
PU 2	491,9	676,9	547,1
PU 3	465,1	595,6	527,9
PU 4	474,5	690,3	492,6
PU 5	398,5	923,7	542,5
PU 6	419,9	863,2	530,5
PU 7	406,8	484,3	446,4
PU 8	375,2	423,9	495,9

Os solventes apresentam polaridades distintas, sendo o acetato de etila o de maior caráter polar, o THF intermediário e tolueno de maior caráter apolar.

As amostras de PU 0 apresentaram sistematicamente maior grau de inchamento para todos os solventes, entretanto esse valor foi significativamente maior em tolueno. Após a graftização os valores diminuem, mais ainda assim, as amostras exibem maior grau de interação com o tolueno, visto que a incorporação



de poliestireno no sistema favorece esse comportamento. Em tolueno, somente a amostra PU 8 apresentou comportamento diferenciado das demais, tendo maior grau de inchamento em THF. A amostra PU 5 também apresentou um comportamento diferente em tolueno. Provavelmente, essas discrepâncias estejam associadas à metodologia em si, ou mesmo às pequenas diferenças devido às massas das amostras não serem exatamente iguais, ocasionando pequenas diferenças de concentrações entre os sistemas estudados.

A tendência à diminuição do inchamento pode ser explicada pela maior reticulação, que provavelmente ocorre na modificação, além do aumento do grau de ordenamento molecular que dificulta a permeabilidade do solvente no sistema polimérico, conforme verificado pelo aumento dos valores de índice de cristalinidade.

Esse ensaio mostrou que mesmo tendo ocorrido um alto grau de inchamento nos sistemas, esses materiais não são solúveis na temperatura avaliada.

#### **4.2.7 Análise Dinâmico-Mecânica**

Analisando os valores das  $T_g$  obtidos através da curva do módulo de perda,  $E''$  versus  $T$ , na frequência de 1 Hz apresentado na Figura 4.16, observa-se que a amostra PU 0 é a mais flexível, exibindo uma  $T_g$  de  $-59^\circ\text{C}$ . As amostras PU 3 e PU 4 apresentam maiores valores de  $T_g$  ( $-49^\circ\text{C}$ ), indicando maior rigidez com relação as demais amostras.

Através do valor de  $T_g$ , obtido pelo módulo de perda ( $E''$ ) observa-se que PU 0 exibe uma  $T_g$  de  $-59^\circ\text{C}$ , sendo a amostra mais flexível. O valor de  $T_g$  para poliuretanos flexíveis é reportado em literatura como  $-55^\circ\text{C}$  (WYRZPA,1993). Outros trabalhos reportam esse valor de  $T_g$  como sendo a  $T_g$  do segmento flexível do PU, ou seja, do poliol.

Como já discutido anteriormente, esperava-se encontrar duas  $T_g$ 's, mas o grau de interação e o teor de graftização possivelmente ocorreram em pequena extensão, não sendo suficiente para alterar essa propriedade de modo significativo. É de se esperar que a  $T_g$  não seja muito afetada com relação ao polímero não-modificado. As amostras das diferentes condições de sínteses podem exibir propriedades

mecânicas diferenciadas, provenientes dos diversos fenômenos que ocorrem em diferentes escalas.

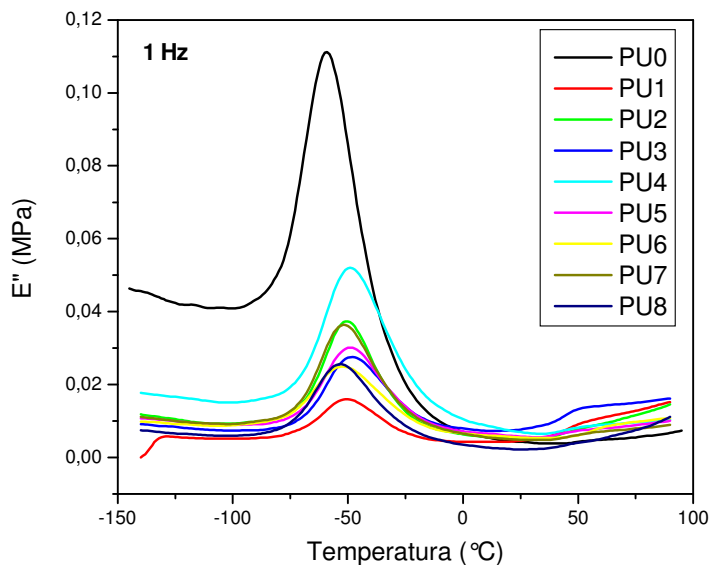


Figura 4.16 - Módulo de Perda ( $E''$ ) *versus* Temperatura.

Na Tabela 4.9 pode ser observado que todas as amostras modificadas no tempo mais longo apresentaram uma tendência a valores de  $T_g$  menores do que as amostras graftizadas em menores tempos. Provavelmente, o tempo de reação mais longo propicia a ocorrência dos fenômenos já descritos anteriormente.

Esperava-se que as amostras graftizadas apresentassem menor mobilidade da cadeia principal devido à incorporação do poliestireno, o que tornaria o material mais rígido. No entanto, ao comparar as amostras com mesma quantidade de iniciador e diferentes concentrações de estireno, como é o caso das amostras PU 1 e PU 2, observa-se que estas apresentam valores de  $T_g$  idênticos. Isso se verifica também em PU 3 e PU 4. Já nas amostras PU 5 e PU 6 há uma pequena diferença no valor, assim como nas amostras PU 7 e PU 8. Portanto, conclui-se que outros mecanismos, como já citado, interferem no produto graftizado.

Tabela 4.9 - Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras de PU

Amostra	$T_g$ (°C)
PU 0	-59
PU 1	-51
PU 2	-51
PU 3	-49
PU 4	-49
PU 5	-50
PU 6	-52
PU 7	-52
PU 8	-53

Não foi possível obter a eficiência ou o teor de graftização, visto que a massa do PU final foi menor do que a massa inicial colocada para reagir. Isso ocorreu devido à ação cisalhante das pás do agitador mecânico, que cortavam as amostras, acarretando assim em pequena perda de material. O teor de graftização poderia indicar em qual síntese houve maior graftização e com isso correlacionar as suas propriedades mecânicas e explicar as diferenças entre a  $T_g$ . Zhu *et al.*(2005) observaram que um aumento no teor de PS no “graft” de PU-PS contribuía para um deslocamento da  $T_g$  para temperaturas mais altas.

As extrações sucessivas a quente também podem ter contribuído para aumento da degradação por *stress* químico das amostras, mesmo sendo os solventes empregados considerados não-solventes para sistemas de PU reticulados.

#### 4.2.8 Eficiência de Recuperação de Óleo e Reuso como Sorvente

As curvas de sorção na concentração de 30 g/100 mL são mostrados na Figura 4.17. Conforme observado, todas as amostras apresentam perfil cinético semelhante à seção 4.1.9. Por outro lado, estas curvas mostram um comportamento menos dispersivo. Isso pode ser atribuído à alta viscosidade do óleo empregado neste caso, bem maior controle sobre a temperatura. Outra observação importante é que o tempo de saturação é menor para as amostras graftizadas.

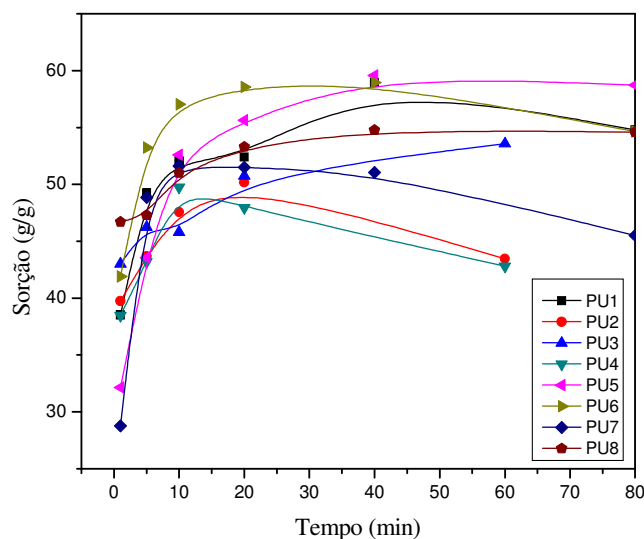


Figura 4.17 - Perfil cinético da sorção de óleo/água do mar artificial nas espumas graftizadas.

A Tabela 4.10 mostra a eficiência de recuperação de óleo no sistema óleo (API 24.9)/água do mar no tempo de equilíbrio de 80 minutos para as concentrações mínimas e máximas de óleo em água. Pode-se observar que PU 0 apresenta a menor eficiência de recuperação. Todas as outras amostras exibiram valores maiores do que a PU 0 (não graftizada). As amostras PU 1 e PU 5 apresentaram os valores de máximo de 90,67 e 95,00 % e os mínimos de 49,62 % e 57,69 %, respectivamente. Essa eficiência de recuperação indica que esses materiais conseguem recuperar eficazmente em uma única etapa grande quantidade de óleo dispersa em água.

O reuso é uma característica desejável para os materiais sorvente de óleo, apresentando como vantagens a recuperação do óleo retido, bem como a possibilidade de utilização do sorvente em outras etapas do processo de limpeza em derramamentos. Dessa forma, podem-se reduzir os custos de operação.

Nesse trabalho, foram estudados dois ciclos de reuso para as amostras PU 0, PU 1 e PU 5 no sistema óleo/água do mar nas concentrações mínimas e máximas, conforme é mostrado na Tabela 4.11. Todas as amostras continuaram a apresentar a mesma capacidade nos ciclos estudados. Por outro lado, sabe-se que a capacidade do sistema é perdida à medida que o material vai sendo reutilizado, em

função do “*stress*” mecânico e químico, produzidos durante as etapas de retirada do óleo do sorvente, quer seja por extração com solvente ou por compressão. Nesse, caso em questão, a estrutura de poros fica comprometida.

Tabela 4.10 - Eficiência de recuperação de óleo

	Eficiência de Recuperação (%) (30 g/100 mL)	Eficiência de Recuperação (%) (17 g/100 mL)
PU 0	12,42 ( ±11,20)	24,16( ±13,72)
PU 1	49,62 ( ±7,74)	90,67( ±8,97)
PU 2	44,37 ( ±3,29)	84,60( ±9,01)
PU 3	47,40( ±3,86)	76,10( ±14,69)
PU 4	48,62( ±5,37)	85,79( ±9,69)
PU 5	57,69 ( ±9,02)	95,00( ±3,94)
PU 6	51,27( ±5,86)	88,56( ±7,23)
PU 7	46,07( ±6,77)	83,56( ±9,29)
PU 8	44,63( ±10,22)	84,31( ±9,42)

Radetic *et al.* (2003) constataram em seu trabalho sobre a utilização de resíduos de casacos de lã, que esses materiais podem ser utilizados por 5 ciclos sem o comprometimento da sua capacidade de sorção. Inakagi *et al.*(2002) também reportam o reuso de cinco ciclos após sorção de diferentes óleos em fibras de *Douglas fir* carbonizadas. Embora não tenha sido investigado um número maior de ciclos de sorção, acreditamos que essas espumas também podem apresentar um potencial de reuso igual ou mesmo superior a esses materiais, já que após o terceiro ciclo as amostras se apresentaram íntegras.

Tabela 4.11 - Capacidade de Reuso para as espumas PU 0, PU 1 e PU 5 no sistema óleo(API 24.9)/água do mar artificial.

Amostras	Ciclo 0 Óleo/PU (g/g)	Ciclo 1 - Reuso Óleo/PU (g/g)	Ciclo 2 - Reuso Óleo/PU (g/g)
PU 0	27,60 ( ± 1,12)	27,50 ( ±1,81 )	25,65 ( ± 2,05)
PU 1	54,77 ( ± 0,48)	57,22 ( ±4,16 )	57,07 ( ± 2,93 )
PU 5	58,25( ± 2,81)	50,48 ( ± 1,51)	56,99 ( ± 2,37)

A fim de comparar o desempenho da sorção das espumas desenvolvidas neste trabalho foi realizado um ensaio de sorção para o material comercial à base de polipropileno, na forma de mantas sob as mesmas condições de análise. O perfil da

sorção é semelhante aos das espumas sem modificação (PU 0), tendo este material apresentado capacidade de sorção próxima, conforme se vê na Figura 4.18. Entretanto a capacidade de sorção das mantas de PP é muito inferior à amostra graftizada (PU 5).

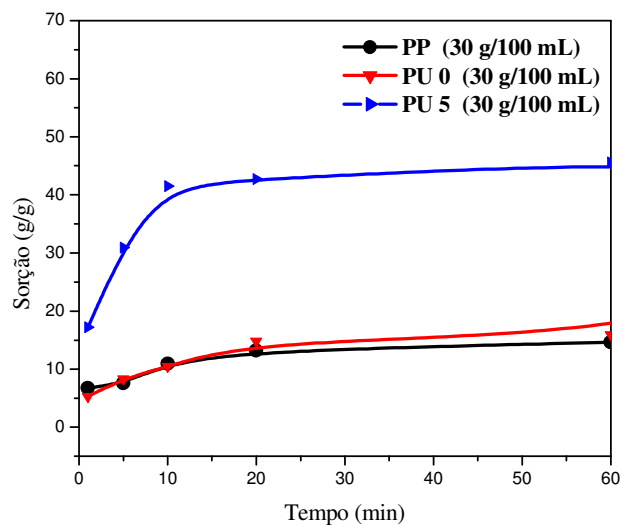


Figura 4.18 - Perfil cinético da sorção do sistema óleo/água do mar em manta de PP e amostras de PU

Uma diferença significativa entre esses dois materiais poliméricos é a alta seletividade ao óleo, para o caso do PP. Em nenhum dos tempos estudados o material comercial (manta de PP) sorveu água. Essa seletividade se deve, principalmente ao fato da composição química do polímero ser apolar olefínica.

A maioria dos trabalhos com esses sistemas reporta a seletividade por óleo das mantas de PP (ANNUNCIADO *et al.*, 2005; ABHOU-GHEIT, 2006)

### 4.3 Análise Estatística - PARTE III

#### 4.3.1 Análise Estatística do Planejamento Fatorial da Graftização do PU

Planejou-se um delineamento do tipo Fatorial Completo com 3 fatores, 2 níveis em cada fator com 2 réplicas, conforme Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Delineamento Fatorial Multinível

Fatores	3	Replicatas	2
Experimentos	8	Total de experimentos	16
Blocos	1	Total de blocos	1
Número de Níveis	2	2	2

A análise da influência das variáveis da modificação química foi realizada com base nas respostas de capacidade máxima de sorção (CS) com o tempo de contato de 80 min. A Tabela 4 13 mostra a matriz de combinação e respostas das condições de polimerização e a capacidades de sorção (CS) em 80 minutos das amostras de PU (óleo-cru API 24,9/ água do mar). O exame dessa tabela mostra que as espumas dos experimentos 2, 4 e 7 apresentaram valores de capacidade de sorção menores do que a média dos experimentos. Já as espumas dos experimentos 1, 5, 6 e 8 apresentaram valores iguais ou superiores à média das estimativas.

Tabela 4.13 - Matriz de combinação e respostas das condições de polimerização e capacidades de sorção (CS) em 80 minutos das amostras de PU (Óleo-cru 24,9 API/água do mar)

Síntese	STY	NCA	t	CSm <sub>1</sub>	CSm <sub>2</sub>	CSm <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O (%)
1	1	1	1	54,29	55,24	54,79	23,52 (±1,56)
2	2	1	1	50,86	54,09	43,46	24,50 (±6,40)
3	1	2	1	52,77	52,22	53,57	12,59 (±1,38)
4	2	2	1	49,84	52,32	42,80	22,64 (±1,95)
5	1	1	2	60,79	55,24	58,73	28,57 (±1,99)
6	2	1	2	51,33	51,66	54,64	27,75 (±5,36)
7	1	2	2	47,42	47,67	45,53	11,96 (±0,38)
	2	2	2	50,39	49,95	54,61	6,10 (±2,75)

Considerando que a espuma PU 5 apresentou os maiores valores de sorção de óleos, podemos concluir que essa é a melhor condição de graftização em termos de melhor capacidade de sorção. Entretanto, como a seletividade à água foi menor para o caso 8, podemos dizer que a oleofilicidade é maior neste caso.

No meio aquoso os valores de capacidade de sorção de óleo foram muito mais baixos do que na ausência de água. Esses resultados são explicados em termos de competitividade dos líquidos na sorção pelas espumas. As espumas apresentam molhabilidade por ambos os líquidos; o fenômeno de sucção capilar não é específico. A espuma como um todo apresenta uma maior molhabilidade pelo óleo do que pela água. Assim no meio aquoso é estabelecida uma concorrência que permite sorção de ambos os líquidos, sem a seletividade. Esses fenômenos também foram observados e relatados em Ribeiro (2000), no estudo com óleos brasileiro em biomassa de *Salvinia herzogii*.

A análise do conjunto de dados nos leva a acreditar que o aumento da capacidade de sorção das amostras de PU graftizadas pode estar relacionado também à associação de fatores, tais como o aumento da área superficial e do aumento do caráter hidrofóbico.

O padrão de comportamento se repetiu para as três concentrações estudadas. A resolução do planejamento fatorial será mostrada apenas para a concentração de 30 g de óleo/100 mL. A influência das variáveis nas propriedades das espumas modificadas para essa concentração é mostrada na Tabela 4.16. Os valores mostrados pela resolução do planejamento fatorial correspondem aos efeitos (positivo ou negativo), produzidos sobre a propriedade em estudo, quando a variável muda de um nível para o outro.

Analizando a Tabela 4.14 em relação aos valores em módulos dos efeitos, verifica-se que as todas as variáveis principais e de interação, exceto NCA\*t ( $-2,835 \pm 2,970$ ), resultaram em valores maiores do que o valor do erro padrão, portanto seus efeitos devem ser considerados.

Os resultados dos efeitos STY e NCA mostram que os níveis inferiores (1) são os que dão melhores resultados para a capacidade de sorção das espumas, pois os valores são negativos e são superiores ao erro padrão. Contudo, ainda existe o efeito cruzado STY\*t ( $6,770 \pm 2,970$ ), que é o mais significativo, por isso



deve ser sempre considerado em conjunto quando se realiza a modificação química do PU. Os efeitos cruzados STY\*NCA e STY\*NCA\*t apresentaram valores um pouco acima do erro padrão, sendo, portanto, também considerados significativos e devem ser considerados.

Tabela 4.14 - Estimativa dos Efeitos das Variáveis de Preparação para o Planejamento fatorial  $2^3$  do experimento 30 g/100 mL

	Estimativas da Capacidade de Sorção (CS)
<b>I (média)</b>	<b>51,017(± 1,485)</b>
Efeito Principal	
<b>STY</b>	<b>-4,275 (± 2,970)</b>
<b>NCA</b>	<b>- 3,780 (± 2,970)</b>
<b>T</b>	<b>4,720 (± 2,970)</b>
Interações de dois fatores	
<b>STY x NCA</b>	<b>3,430 (± 2,970)</b>
<b>STY x t</b>	<b>6,770 (± 2,970)</b>
<b>NCA x t</b>	<b>- 2,835 (± 2,970)</b>
Interações de três fatores	
<b>STY x NCA x t</b>	<b>3, 155 (± 2,970)</b>

A análise de variância (ANOVA) aplicada aos dados experimentais do planejamento fatorial resultou nos dados da Tabela 4.15. O modelo linear geral é definido pela Equação 4.1; que representa a combinação de todos os fatores (principais e de interação)

$$CS = \alpha_{STY} + \beta_{NCA} + \gamma_t + (\alpha\beta)_{STY\ NCA} + (\alpha\gamma)_{STY\ t} + (\beta\gamma)_{NCA\ t} + (\alpha\beta\gamma)_{sty\ nca\ t} + \varepsilon \quad (4.1)$$

Tabela 4.15 - Análise da Variância para CS

	Fatores	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Ajuste Quadrados Médios	Teste F	p-valor
$\alpha$	STY	1	73.188	73.188	73.188	8	0.021
$\beta$	NCA	1	57.002	57.002	57.002	6.46	0.035
$\gamma$	T	1	89.208	89.208	89.208	10.11	0.013
$\alpha\beta$	STY*NCA	1	46.991	46.991	46.991	5.33	0.050
$\alpha\gamma$	STY*t	1	183.602	183.602	183.602	20.81	0.002
$\beta\gamma$	NCA*t	1	32.206	32.206	32.206	3.65	0.092
$\alpha\beta\gamma$	STY*NCA*t	1	39.690	39.690	39.690	4.50	0.067
$\epsilon$	Erro	8	70.582	70.582	8.823	-	-
	Total	15	592.470	-	-	-	-
<b>S= 2.97032</b>		<b>R<sup>2</sup>= 88.09%</b>		<b>R<sup>2</sup> (ajustado)= 77.66%</b>			

O ajuste para os dados analisados pode ser considerado bom, pois  $R^2 = 0.8809$ . Assim, o modelo ajustado explica 521.888 de um total de 592.470 na soma de erros ao quadrado. O desvio padrão do erro experimental foi  $s = 2.97032$  que corresponde à raiz quadrada da parte da soma de quadrados não explicada pelo modelo dividido pelos graus de liberdade. Segundo Teofilo e Ferreira (2006), um bom modelo necessita ter uma regressão significativa e uma falta de ajuste não significativa. Isto equivale dizer que a maior parte da variação total das observações em torno da média deve ser descrita pela equação de regressão e o restante, certamente ficará com os resíduos.

O valor do  $R^2$  representa a fração da variação que é explicada pelo ajuste do modelo. Quanto mais próximo de 1 o valor do coeficiente  $R$  estiver, melhor estará o ajuste do modelo às respostas observadas. No nosso caso, o grau foi de 88%, sobrando apenas 12% de variabilidade por conta dos resíduos.

Para o entendimento dos resultados da ANOVA devemos esclarecer as seguintes situações: a) quando testamos o pressuposto na hipótese nula ( $H_0$ ), implica em dizer que a variação entre os níveis dos fatores são iguais, e para aceitar ou rejeitar estatisticamente esses resultados devemos avaliar o **valor-p**. Com base no valor de **p**, temos as duas situações: i) entre os diferentes níveis, o valor sendo  **$p > 0.05$** , aceita-se a hipótese nula e considera-se que não há diferenças estatisticamente entre os níveis; ii) se  **$p < 0.05$** , rejeita-se a hipótese nula e diz-se que há diferenças estatisticamente significativas entre os níveis dos fatores.

b) para o caso das interações, devemos interpretar da seguinte forma:

i)  $p > 0.05$ , aceita-se a hipótese nula, logo não existe interação estatisticamente significativa quanto a resposta CS; ii)  $p < 0.05$ , rejeita-se a hipótese nula e considera-se que há diferenças significativas entre os níveis para a resposta CS.

A hipótese nula  $H_{01}: \mu_{STY1} = \mu_{STY2}$  é rejeitada, pois  $p = 0.021 < 0.05$ . Então, existe diferença estatisticamente significativa entre os níveis de STY quanto à resposta CS.

A hipótese nula  $H_{02}: \mu_{NCA1} = \mu_{NCA2}$  é rejeitada, pois  $p = 0.035 < 0.05$ . Logo, existe diferença estatisticamente significativa entre os níveis de NCA quanto à resposta CS.

A hipótese nula  $H_{03}: \mu_{t1} = \mu_{t2}$  é rejeitada, pois  $p = 0.013 < 0.05$ . Logo, existe diferença estatisticamente significativa entre os níveis do tempo t quanto à resposta CS.

A hipótese nula  $H_{04}: (\alpha\beta)_{STY\ NCA} = 0$  é rejeitada, pois  $p = 0.05 = 0.05$ . Logo, há interação estatisticamente significativa entre os níveis os fatores STY e NCA quanto à resposta CS.

A hipótese nula  $H_{05}: (\alpha\beta)_{STY\ t} = 0$  é rejeitada, pois  $p = 0.002 < 0.05$ . Logo, existe interação estatisticamente significativa entre os níveis os fatores STY e t quanto à resposta CS.

A hipótese nula  $H_{05}: (\alpha\beta)_{NCA\ t} = 0$  é aceita, pois  $p = 0.092 > 0.05$ . Logo, não existe interação estatisticamente significativa entre os níveis os fatores STY e t quanto à resposta CS.

A hipótese nula  $H_{05}: (\alpha\beta\gamma)_{STY\ NCA\ t} = 0$  é aceita, pois  $p = 0.067 > 0.05$ . Logo, existe interação estatisticamente significativa entre os fatores STY, NCA e t quanto à resposta CS.

As estimativas realizadas através do *Software* FATORIAL (Tabela 4.14) e a Tabela 4.15 (MINITAB 14) divergem quanto à hipótese nula do efeito cruzado, neste caso, podemos considerar o resultado deste último, pois o valor é muito próximo do erro, além do que, no MINITAB a opção de entrada dos dados são 16 experimentos, enquanto no FATORIAL é a média dos experimentos. O que pode justificar maior exatidão dos resultados no MINITAB 14.

Para efeito de visualização do experimento, a Figura 4.19 mostra as médias e os efeitos principais. Pode-se observar que a grande inclinação da reta, as seguintes situações ocorrem:

- (1) A variável STY apresenta maior valor médio no nível 1 do que no nível 2.
- (2) A variável NCA também exibiu comportamento similar ao STY;
- (3) A variável t mostra maior valor médio para o nível 2.

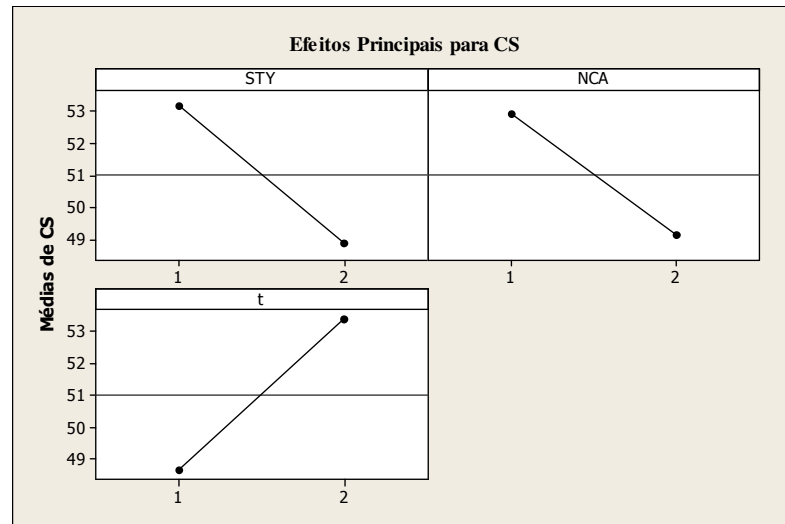


Figura 4.19 - Efeitos Principais para CS

Entretanto, podemos observar as interações entre dois fatores na Figura 4.20, na qual podemos depreender as seguintes situações:

- (1) A interação STY\*NCA (a direita) é verificada devido ao cruzamento das linhas retas que cruzam, sendo o nível 2 (+) o que apresentou maior diferença.
- (2) As interações NCA\*t não se cruzam, indicando maior valor no nível 1 (-).

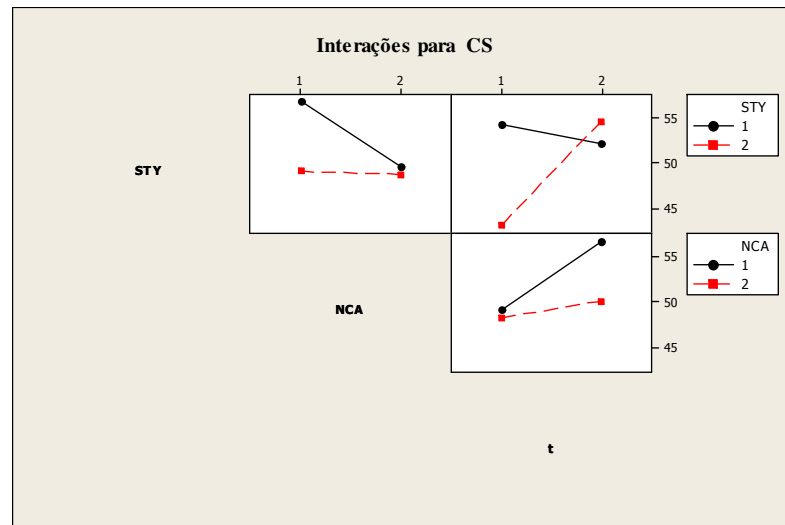


Figura 4.20 - Interações dos Fatores para CS

Um outro modo melhor de visualização dos resultados do planejamento fatorial é através da representação geométrica do planejamento fatorial (Figura 4. 21). Onde cada face do cubo equivale a um experimento, o qual tem sua posição na figura definida pelos níveis em que cada variável foi utilizada. Cada face do cubo corresponde ao efeito de uma variável, portanto, o efeito de uma variável principal é dado pelo contraste entre as duas faces opostas. Uma face representa o nível inferior (1,-) e a outra o superior (2, +). Já os efeitos interação de duas variáveis correspondem ao contraste entre os planos diagonais. Nesta figura podemos observar que a tendência do sistema indica que os níveis (-, -, +) são os que exibem os maiores valores para a resposta CS.

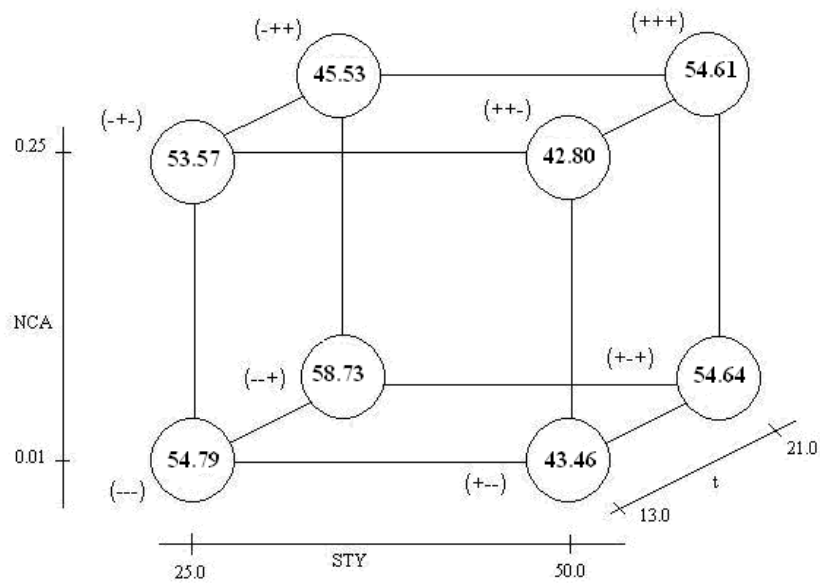


Figura 4.21 - Representação geométrica das interações

Aplicou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov para verificar a Gaussianidade dos resíduos, que valida as inferências populacionais feitas com os dados. O teste forneceu um valor-p maior que 0.150. Portanto, os resíduos são Gaussianos. Adiante, tem-se o Gráfico de Probabilidade Normal, representado pela Figura 4.22. Segundo Teófilo e Ferreira (2006) é uma boa prática examinar a distribuição dos resíduos, pois ajuda a verificar se há algo errado com o modelo. Neste caso, através desse gráfico verifica-se que os resíduos estão distribuídos de modo uniforme, indicando que o modelo está adequado.

Aplicou-se também o teste de Bartlett para verificar a homogeneidade das variâncias. O teste forneceu valor-p de  $p = 0.299 > 0.05$ . Logo, assume-se que não existe diferença estatisticamente significativa entre as variâncias, conforme é mostrado na Figura 4.23.



## 5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram estudadas espumas de poliuretanos flexíveis pós-consumidas para aplicação como sorvente de petróleo e derivados. Após o desenvolvimento desse trabalho podemos concluir que:

1) Espumas de baixas densidades ( $13-17 \text{ kg.m}^{-3}$ ) apresentam melhores propriedades como sorventes para óleo-cru do que as espumas mais densas ( $21-25 \text{ kg.cm}^{-3}$ ) para uma mesma condição de ensaio. Por outro lado, as mais densas ancoram ou retêm melhor o óleo do que espumas de baixa densidade. Entretanto as de baixa densidade apresentam taxas mais elevada de sorção e ainda apresentam uma boa capacidade de retenção do óleo, com um perfil cinético mais rápido do que as mais densas.

2) As amostras com diferentes densidades apresentaram estruturas de caráter amorfo e morfologia heterogênea em relação à distribuição e tamanho dos poros. A análise de FTIR também mostrou semelhanças entre as espumas de diferentes densidades.

3) O perfil da sorção de óleo-cru no sistema estático na ausência de água é similar para as amostras PU A e PUB, pois ambas as amostras saturam no mesmo tempo. Por outro lado, PUB apresentou maior capacidade de sorção devido à sua maior área superficial, em função do menor tamanho de poros.

4) Com relação ao comportamento de sorção nos sistemas dinâmico óleo/água, PU A apresentou melhor desempenho no sistema óleo-água destilada do que PU B ( $63,5 \text{ g/g}$  vs  $24,2 \text{ g/g}$ ), que apresentou um comportamento mais linear, possivelmente devido aos parâmetros morfológicos. Já para o sistema em água do mar, o perfil cinético apresentou maior similaridade com capacidade de sorção em torno de  $40 \text{ g/g}$ .

5) A água sorvida nos sistemas óleo/água é proveniente da incorporação dessa no óleo, apresentando valores próximos a 10% com relação a massa de óleo sorvido no equilíbrio, tendo PU A e PU B apresentado comportamentos similares.

6) A diminuição da temperatura acarretou em uma diminuição da viscosidade, diminuindo assim a mobilidade do óleo nas espuma, dificultando a difusão nos



poros. Os valores de capacidade de sorção para o tempo de 60 minutos são menores à temperatura de 15° C do que na temperatura de 25° C para as mesmas concentrações óleo/água.

7) A modificação das espumas através da graftização com poliestireno mostrou-se eficaz no aumento da capacidade de sorção de óleo com relação a espuma não modificada.

8) A espuma PU 5 apresentou maior capacidade de sorção do que as demais. Entretanto, PU 8 foi a mais seletiva em relação à sorção de água.

9) Os resultados das análises de XPS comprovaram o aumento da hidrofobicidade superficial das espumas.

10) Os valores de sorção encontrados indicam que as espumas apresentam características potenciais como sorventes devido às altas taxas de sorção, a um perfil cinético rápido, podendo ainda ser reutilizadas pelo menor 3 vezes na limpeza de derramamento de óleo.

11) A capacidade de sorção apresentada por todas as espumas é superior a de um sorvente comercial à base de mantas de PP utilizado atualmente pela Petrobras.

12) Todas as amostras graftizadas apresentaram alterações morfológicas, bem como aumento de cristalinidade, indicando a incorporação do poliestireno à matriz do PU. No geral, os resultados de XPS e FT-IR também indicam um aumento do grau de ligações do tipo C-C/C-H e redução de ligações C-O, diminuindo a polaridade superficial, aumentando o caráter hidrofóbico do material.

13) As espumas graftizadas nas condições de síntese 5 apresentaram melhor comportamento frente a sorção de petróleo com capacidade de 58,2 g/g. Por outro lado, a amostras na condição 8 tem uma capacidade de sorção também elevada (51,5 g/g) e adicionalmente, maior seletividade com relação à sorção de água.

14) A capacidade de sorção após reutilização das amostras mostrou-se similar nos dois ciclos estudados, mostrando uma boa eficiência de recuperação em todos os casos avaliados.

15) A utilização de espumas de poliuretanos oriundas de reciclagem primárias de empresas produtoras de colchões pode ser uma forma de diminuir o passivo ambiental dessas empresas, bem como o uso desses resíduos como fonte

alternativa para limpeza e recuperação de hidrocarbonetos e derivados presentes nos sistemas aquáticos em situações de desastre ambiental.

16) As espumas desenvolvidas mostraram-se viáveis do ponto de vista técnico para sorverem óleos, entretanto o seu descarte final, pós-sorção de hidrocarbonetos precisa ser avaliado.

17) A espuma desenvolvida mostrou-se eficiente na recuperação de óleo em condições de escala laboratorial, quando comparadas à manta de polipropileno não-tecido, comercialmente disponível no mercado e comumente utilizada em situações de derramamento.

18) O estudo estatístico foi importante para avaliar os resultados do planejamento fatorial, sendo possível escolher dentro de um nível de significativo, qual a melhor condição de graftização das espumas (sorção de 58 g/g), que resultou em um material com maior potencial sorvente do que as espumas não-tratadas (27 g/g).

19) Os resultados desse trabalho sugerem uma grande potencialidade das espumas e também daquelas graftizadas, além de ótimas características do reuso desses materiais.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento de sorção em hidrocarbonetos emulsificados.
- Avaliar o reuso até esgotamento da capacidade do material.
- Determinar a área superficial dos sorventes.
- Elucidação da estrutura do PU graftizado por RMN.
- Desenvolver uma espuma com características mais seletivas para sorção de diferentes tipos de óleos.
- Avaliar o desempenho em situação de campo nos diferentes meios.
- Confeccionar mantas com o PU modificado nas melhores condições de síntese.
- Avaliar a sorção com diferentes geometrias dos corpos-de-prova.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- ABOUL-GHEIT.; A.K.; KHALIL, F.H.; ABDEL-MOGHNY, T. Adsorption on Spilled Oil from Seawater by Waste Plastic. **Oil & Gas Science and Technology** – Rev, IFO, v.61. n.2, 259-268, 2006.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A.P. Physical Chemistry of surfaces, 6<sup>th</sup> Ed, Wiley-Interscience, N.York, 1997, 784 p.
- ADEBAJO, M.O.; FROST, R.L.; KLOPPROGGE, J.T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. Porous Materials for Oil Spill Cleanup; A Review of Synthesis and Absorbing Properties. **Journal of Porous Materials**, v.10, 159-170, 2003.
- AFGHAN, B.K; WILKINSON, R.J; CHOW, A; FINDLEY, T.W. A Comparative Study of the Concentration of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons of Open Cell Polyurethane Foams. **Water Research** ,v. 18, n.1, 9-16, 1984.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS-ANP. Anuários Estatísticos, 2006.
- AMINABHAVI, T. M.; KHINNAVAR, R. Diffusion and Sorption of Organic Liquids Through Polymer Membranes: 10. Polyurethane, Nitrile-butadiene Rubber and Epichlorohydrin (versus aliphatic alcohols (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)). **Polymer**, v.34, n.5, 1006-1016, 1993.
- ANNUNCIADO, T.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO, S.C. Experimental Investigation of Various Vegetables Fibers as Sorbents Materials for Oil Spill. Marine **Pollution Bulletin**, v.50, 1340-1346, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA- ABIQUIM. Desempenho do Setor de Poliuretanos, 2006.
- ASTM F716-82 Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Absorbents, 2001.
- ASTM F729-99 Standard Test Methods for Sorbent Performance of Adsorbents, 2002.
- ASTM D 1141. Standard Specification for Substitute Ocean Water.1992.
- ASTM D-95. Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation, 1990.

- ASTM D 1622. Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, 1993.
- BACIOCCHI, E.; RUZZICONI, R. Free Radical in Synthesis and Biology. Minisci, F.; Ed.,. Kluver Academic Publischer, Series C; **Mathematical and Physical Sciences**, 260 p.155,1989.
- BAINEKE, T.A; DELGAUDIO, **J. Inog. Chem.** v.7, 715, 1968.
- BANERJEE, S.S; JOSHI, M.; JAYARAM, R. Treatment of Oil Spill by Sorption Technique Using Fatty Acid Grafted Sawdust. **Chemosphere**, v.62, 1026-1031, 2006.
- BARRER, R.M. Difusion in Polymers (Eds. Crank, J and Park, G.S). Academic Express, N. York, 1968.
- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. "Planejamento e Otimização de Experimentos". Editora da Unicamp, Campinas, 299 p.,1996.
- BELYAKOVA, L.D; SCHEVCHENKO, T.I.; Sorption of Vapors of Varios Substances by Hyperrosslinkked "Styrosorb" Polystyrene. **Advance in Colloid and Interfaces Science**.v.25, 249-266, 1986.
- BERENS, A.R.; HOPFENBERG, H.B. **Journal Memb. Sci.** v.. 10, 283, 1982.
- BOWEN, H.J.M Absorption by Polyurethane Foams: a New Method of Separation **J. Chem Soc. A** v. 333, 1082-1085, 1970.
- BOWEN, H.J.M. **Journal Chem. Soc. A** v.333, 785, 1989.
- BRAUN, J.; KLEIN, M.O.; BERNARDING, J.; LEITNER, M;B.; MIKA, H-D. Non-destructive, Three-dimensional Monitoring of Water Absorption in Polyurethane Foams Using Magnetic Resonance Imaging. **Polymer Testing**, v.22, 761-767, 2003.
- BRAUN, T.D. Fr. Z. **Anal. Chem.** v.33 p.785-1989.
- BROWN, W.R.; PARK, G.S. **Journal Paint Technology**, v.42, 16, 1970
- BULLOW, M. **Stud. Surf. Sci. Cat.**,.60, 199, 1991.
- CAO, Q.; LIU, P.S. Structure and Mechanical Properties of Shape Memory Polyurethane Based on Hyperbranched Polyester. **Polymer Bulletin**, v.57.n.11, 889-899, 2006.

- CARRIJO, R.M.C.; ROMERO, J.R. Oxidações Catalíticas e Eletrocatalíticas de Substratos Orgânicos. O Cério como Oxidante. **Química Nova**. v.23. n.3, 331-337,2000.
- CASSU, S. N. Blendas de Poliestireno e Poliuretanos: Compatibilização *In Situ* e Caracterização. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas-SP, 2000.
- CEKIRGE, H.M.; GIAMMONA, C.P; BERLING, J.; LONG, C.: KOCH, M; JAMIL, R. Oil Spill Modeling Using Parallel Computations. **Spill Science & Technology Bulletin**. v.1 (1), 61-68, 1994.
- CHANEY, m. In: Cheremisinoff NP, editor. **Handbook of Polymer Science and Technology**, Composites and Specialty Applications, Vol. 4, New York, Marcel Dekker, 1989, p.499.
- CHOI, H-M.; CLOUD, R.M. Natural Sorbents in Spill Cleanup. **Environmental Science Technology**, v.26 n.4, 772-776, 1992.
- CHOW, A; BRANAGH, W.; CHANCE, J. Sorption of Organic Dyes by Polyurethane Foam. **Talanta** v.37 ,n. 4, 407-412, 1990.
- COOPER, D.; PENTON, S.; RAFUSE, K.; NORDWIK, A.B. A evaluation of oil sorbent material. Proceedings of the Seventeenth Arctic and marine Oil Spill Program Technical Seminar. Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canadá. Vol.1.pp.581-592, 1994.
- COPPER, D.; GAUSEMEL, I. Oil spills sorbents: Testing protocol and certification listing program. Oil Spill Conference: Prevention, Preparedness, Response, 29 Marc, Tampa, FLA, 549-551, 1993.
- COUTINHO, F.M.B, DELPECH, M.C. Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jan/Mar, 41-48, 1999.
- COUTINHO, F.M.B.; MARTINS, J.C.A. A Study on Dodecyl Poly (ethylene oxid)-Ceric Ion Initiated Emulsion Polymerization of Styrene in Strongly Acid Medium. **Eur. Polym. J.** v. 27, n.11, 1161-2263, 1991.
- COUTINHO, F.M.B.; MARTINS, J.C.A. A Study on Dodecyl Poly (ethylene oxid)-Ceric Ion Initiated Emulsion Polymerization of Styrene in Strongly Acid Medium – II . **Eur. Polym. Journal**, v. 28, n.1, 19-21, 1992.

- CRITTENDEN, B.. Selective Adsorption. The Chemical Engineer. P21-24, SEP., 1988.
- DABROWSKI, A. Adsorption- From Theory to Practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, 135-224, 2001.
- DARBY,, R.T.; KAPLAN, A.M. Fungal Susceptibility of Polyurethanes. **Applied Microbiology**, v.16, pp.900-905, 1968
- DE RUITER, ERNEST, Hasso Von Blucher, Ernest de Ruiter, E. Adsorption filter with high air permeability. Int. ICM: B01J020-28. ICS: B01D053-04; B01D039-14, Ger, 95-19521680. 14 June 1995.
- DELPECH, M.C. Síntese e Caracterização de Poliuretanas Obtidos como Dispersões Aquosas. Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano-IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- DMITRIENKO, S.G.; MYSHAK, E.N.; PYATKOVA, L.N. An Empirical Relationship Between Distribution Coefficients of Phenols by Polyurethane Foams an Their Octanol-Water Distribution Constants an pKa Values. **Talanta**, v. 49, 309-318, 1999.
- DON, T-M, CHEN, Y-R; CHIU, W-Y. Thes Synthesis of Chitin-g-Poly (vinyl acetate Copolymers with a Redox initiator. **Journal of Polymer Reserch**. v. 9, 257-263, 2002.
- DUONG, HIEN T.T; BURFORD, R.P. Effect of Foam Density, Oil Viscosity, and Temperature on Oil Sorption Behavior of Polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, 360-367, 2006.
- ELLER, G.E.; ANDERSON, R.A e YON, C.M. Handbook of Separation Process Technology, Cap. 12. Adsorption. In: Rousseau, Ronald. New York, Willey, p.644-696. 1987.
- EI-SHAHAWI, M.S.; NASSIF, H.A. Kinetics and Retention Characteristics of Some Nitrophenols onto Polyurethane Foams. **Analytica Chimica Acta**, v.487, p.249-259, 2003.
- FARIN, D.; AVNIR, D. The Effects of the Fractal Geometry of Surfaces on the Adsorption Conformation of Polymers at Monolayer Coverage. Part I. The Case of Polystyrene. **Colloid and Surfaces**, v.37, 144-170, 1989.

- FARIN, D.; AVNIR, D. The Effects of Fractal Geometry of Surfaces on the Adsorption Conformation of Polymers at Monolayer Coverage. Part I. The Case of Polystyrene. **Colloid and Surfaces**. v.37, 144-170, 1989.
- FENG, X.D.; SUN, Y.H AND QIU, K.Y. Reactive Site and Mechanism of Graft Copolymerization onto Poly(ether urethane) with Ceric ion as Initiator. **Macromolecules**, v. 18, 2105-2109, 1985.
- FERREIRA, E. M. M. **Uso de espumas de poliuretano na extração de Índio de meio iodeto**. Departamento de Química.Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003, 120 p.
- FIESER, L. F.; FIESER, M. Reagents for Organic Synthesis. Wiley, New York, 1262-1270, 1967.
- FINGAS, M. Water-in-Oil Formation; a Review of Physics and Mathematical Modeling. **Spill Science & Technology Bulletin**. v.2, 55-59, 1995.
- FUJIMOTO, K.; TADOKORO, H.; UEDA, Y.; IKADA, Y. Polyurethane Surface Modification by Graft Polymerization on Acrylamide for Reduced Protein Adsorption and Platelet Adhesion. **Biomaterials**, v.14. n.6, 442-448, 1993,
- FUJITA, H.; KISHIMOTO, A.; MATSUMOTO, K. **Trans Faraday Soc.** v. 26, 424, 1967.
- GALT, J.A; LEHR, W. PAYTON, J.;Debra,L. Fate and Transport of the Exxon Valdez oil spill. **Environ. Sci. Technol.**, v. 25. n. 2, 1991.
- GARY, James H.; HANDWERK, Glenn E. Petroleum Refining. Technology and Economics. 4<sup>st</sup> Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 2001, 441 p
- GEORGE, S.C.; THOMAS, S. Transports Phenomena through Polymeric Systems. **Progress in Polymers Science**. v.26, 985-1017, 2001.
- GOODMAN, R.H., BROWN, H.M. CHANG-FA, A.; ROWE, R.D. Dynamic Modeling of Oil Boom Failure Using Computational Fluid Dynamics. **Spill Science & Technology Bulletin**, v.3, n.4 ,213-216, 1996.
- GRAY, J.E.; NORTON, P.R.; GRIFFITHS, K. Surface Modification of Biomedical Poly (ether)urethane by a Remote Air Plasma. **Applied Surface Science**, v. 21, 210-222, 2003.
- GUMTZ, D.J.; MELOY, T.P. Particulate Oil Spill Recovery. Oil Sorption Properties Plastics Foam. **Int. J. Miner. Process**. v.2, 151-161, 1975.



- GUNN, D.J.; MOORES, D.R.; THOMAS, W.J; WARDLE, A.P. A Sorption of Water Vapors into Polyurethane Foams. **Chemical Engineering Science**. v.29, 549-559, 1974.
- HEARN, M.J.; RATNER, B.D.; BRIGGS, D. SIMS and XPS of Polyurethane Surface. 1 Preliminary Studies. **Macromolecules**, v.21, 2950-2959, 1988.
- HESCH, RUEDIGER, Fed. Rep. Ger., Hesch, Ruediger. Rigid Polyurethane Foam Moldings as Absorbents for Oil. Int. ICM: B29B011-00. ICS: B29B011-00; B29B011-16; B29B011-20; E02B015-04; B63B035-32; C09K003-32 ICI: B29K075-00, Ger, 88-3840670. 02 December 1988.
- HILTZIK, LAURENCE H.; Tolles, Edward D.; David, R.B. Coated Actived Carbon. Int. ICM: C01B031-08. US, 1999-448034. 23 November 1999.
- HIEMENZ, P.C.; RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3<sup>rd</sup> Ed. Marcel Dekker, N. York, 1997.
- HO, T.L. Organic Synthesis by Oxidation With Metal Compounds. W.J. Mijs & C.R.H.I. de Jonge, Eds. Publ., New York, p. 569, 1986.
- HOWARD, Gary T. Biodegradation of Polyurethane: a Review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, p. 24–252, 2002.
- ITOPF.<http://www.itopf.com>, acesso em 12 de outubro 2007.
- HUCK, C.W.; BONN, G.K. Recent Developments in Polymer-based Sorbents for Solid-Phase Extraction. **Journal of Chromatography A**, 885, 51-72, 2000.
- INAGAKI, M.; KAWAHARA, A.; KONNO, H. Sorption and Recovery of Heavy Oils Using Carbonized Fir Fibers and Recycling. **Carbon**, v.40, 105-111, 2002.
- JAMES, I.D. Modelling Pollution Dispersion the Ecosystem and Water Quality Coastal Waters; A Review. **Environmental Modelling & Software**. V.17, pp.363-385, 2002
- JARONIEC, M. **Adv. Colloid Interface Sci.** v.18, 149, 1983.
- JIN, Y-Z.; HAHN, Y.B.; NAHAN, K. S.; LEE, Y-S. Preparation of Stable Polyurethane-Polystyrene Copolymer Emulsions via RAFT Polymerization Process. **Polymer**, v. 46, 11294-11300, 2005.
- KARGER, J; RUTHVEN, D.M. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, Wiley, N.York, 1992.

- KATO, K.; UCHIDA, E.; KANG, E-T.; UYAMA, Y.; IKADA, Y. Polymer Surface with Graft Chain. **Prog. Polymer. Sci.** v .28, 209-259, 2003.
- KELLER, G.; ANDERSON, R.; YON, C.M.; in: Rousseau (Ed) Adsorption, Chap, 12, Handbook of Separation Process and Technology, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- SWAMY, K., SIDARRAMAIAH, B.K. e. Sorption as Diffusion of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbon Penetrants into Diol Chain Extended Polyurethane Membranes. **Journal of Hardzardous Materials.** B99, 177-190, 2003.
- KHAN, A.S; CHOW, A. Sorption of Silver, Gold and Palladium with a Polythioether Foam. **Talanta**, v.33 (2)182-184, 1986.
- KIM, B.S.; JEONG, H.Y.; KIM, B.K. Surface Characterizations of Polyurethanes having different types of soft segment. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, v. 268, 60-67, 2005.
- KIM. D. CARUTHERS, J.M.; PEPPAS N.A. **Macromolecules.** v.26, 1941, 1993.
- KOPYTINA, S.V. at al. Treatment of Oil-Contaminated Wastewater using an Immobilized Biocatalyst. Waste Treatment and Disposal, Russia, **Chem. Pet. Eng.**, s. 60, Ed. 35 (1-2), p. 107-110, 1999.
- KOREMATSU, A.; TAKEMOTO, Y.; NAKAYA, T.; INOUE, H. Synthesis, Characterization and Platelet Adhesion of Segmented Polyurethane Grafted Phospholipids Analogous Vinyl Monomers on Surface. **Biomaterials**, v. 23, 263-271, 2002.
- LIM, T-T.; HUANG, X.; Evaluation of Kapok (*Ceiba pentandra*) (L.) Gaertn.) as a Natural Hollow Hydrophobic-oleophilic Fibrous Sorbent for Oil Spill Cleanup. **Chemosphere**, v. 66, 955-963, 2007.
- MENICONI, M.F.G; GABARDO, I.T.; CARNEIRO, M.E.R.; BARBANTI, S.M.; SILVA, G.S.; MASSONE, C.G. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization- Case Studies. **Environmental Forensics.** v.3, 303-321, 2002.
- MICHEL, J. Assessment and Recommendations for the Oil Spill Cleanup of Guanabara Bay, Brasil, **Spill Science & Technology Bulletin**, v.6, n.1,89-96, 2000.

- MISRHA, A. K.; CHATTOPADHYAY, D.K.; SREEDHAR, B.; RAJU, K.V.S.N. FT-IR and XPS Studies of Polyurethane-urea-imide Coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.55, 231-243, 2006.
- MONDAL, S.; HU, J.L., Structural Characterization and Mass Transfer Properties of Nonporous Segmented Polyurethane Membrane: Influence of Hydrophilic and Carboxylic Group. **Journal Membrane Science**. V. 274, 219-226, 2006.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. "*Manual de Soluções, Reagentes e Solventes - Padronização, Preparação e Purificação*", Edgard Blücher Ed., São Paulo, 1972.
- NAIR, V. DEEPTHI, A. Cerium (IV) Ammonium Nitrate – A Versatile Single-Electron Oxidant. **American Chemical Society**, 2007.
- NICHOLSON, D. The Transport of Adsorbate Mixtures in Porous Materials: Basic Equations for Pores with Simple Geometry. **J. of Membrane Science**, v.129, 209-219, 1997.
- NORDVIK, A. B. The Technology Window-of-opportunity for Marine Oil Spill Response as Related to Oil Weathering and Operations. **Spill Science & Technology Bulletin**.v. 2 n.1-17-46, 1995.
- OERTEL, G. Polyurethanes Handbook , Hansen, New York,1993
- PERRIN, D.D.; ARMAREGO. W.L.F *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press 3<sup>rd</sup> Ed, 1988.
- PRAGER, S.; BAGLEY, E.; LONG, F.A. **Journal American Chem. Soc.**v.75-1255, 1953.
- PROCTOR, R.; ELLIOT, A.J; FLATHER, R.A. Forecast and Hincast Simulations of the Braer Oil Spill. **Marine Pollut. Bull.** v. 28, 219-229, 1984.
- QUEIROZ, D. P., BOTELHO do REGO, A.M. PINHO, M.N. Bi-soft Segment Polyurethane Membranes; Surface Studies by X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 281, 239-244, 2006.
- RADETIC, M.M.; JOCIC, M.D.; JOVANIC, M.P. PETROVIC, J.I.Z.; THOMAS, H.,F. Recycled Wool-based Nonwoven Material as an Oil Sorbent. **Environ. Sci.Techol.**v.37, 1008-1012, 2003.
- RETHMEIER, J.; JONAS, A. Lignite Based Oil Binder Matrix: A New Absorbent strategy and Technology. **Spill Science & Technology Bulletin**, v.8 (5-6), 565-567, 2003.

- RIBEIRO, T.M.H. Sorção de Petróleos na Biomassa Seca do Macrófito Aquático *Salvinia herzogii* dela Sota. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2000.
- RIBEIRO; T. H.; ROSS, W.S.; RUBIO, J. Sorption of Oil by the Nonliving Biomass of *Salvinia* sp. **Environ. Sci. Technol.** v. 34, 5201-5205, 2000.
- ROSS, S.; OLIVIER, J.P. On Physical Adsorption. Interscience. New York, 1994
- ROUQUEIROL, J.; AVNIR, D.; EVERETT, D et al.,in: Characteristic of Porous Solids III, proceedings of the IUPAC Symps. (COPS III), France, May 1993, Elsevier, Amsterdam, p.1, 1994.
- RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York, John Wiley, 1984.
- RUTKOWSKA, M; JASTRZEBSKA.; JANIK, H.; KIM, J-S. The Morphology of Polyurethane Grafts and Blend. **Composites Science and Technology**, v.57, 1155-1158, 1997.
- RZESZUTEK . K.; CHOW, A. Extraction of Phenols Using Polyurethane Membrane. **Talanta**. v.46, 507-519, 1998.
- SALEUR, MARC, Inpal Expantion S. A., Fr, Demande .Adsorbent Powder and its Use in Pollution Control, for Example Oil Removal from Water Surfaces. Int. ICM: C09K003-32, FR, 86-14341. 9 October 1986.
- SARAC, A S. Redox Polymerization, **Prog. Polym. Sci** .v.24, 1149-1204, 1999
- SCHUMACK, L; CHOW A. Extraction of Aromatic Organic Compounds by Polyurethane Foam. **Talanta** v. 34, n. 11, 957-962, 1987.
- SCHATZBERG,P.; JACKSON, D.F. 1972. U.S. Coast Guard Rep. N° 724209.9. U.S. Coast Guard Headquaterts, Washington, DC
- SCHWANKE, Ronald Olavo Determinação da Difusividade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas Y por Métodos Cromatográficos Dissertação de Mestrado em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2002, 88 p.
- SEBASTIÃO, P.; GUEDES SOARES, C. Modeling the Fate of Oil Spills at Sea. **Spill Science &Technology Bulletin**, v.2 n.2-3, 121-131, 1995.

- SETTI, L.; MAZZIERI, S.; PIFFERI, P.G. Enhanced Degradation on Heavy Oil in an Aqueous System by a *Pseudomonas* sp. in the Presence of Natural and Synthetic Sorbents. **Bioresource Technology**, v.67, 191-199, 1999.
- SHEER, Agnes.de Paula. Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2002.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASLER, G.C.; MORRIL, T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Singapore 1991, 419 p
- SRINIVASA, A. V.; WILHELM, W. E. A Procedure for Optimizing Tactical Response in Oil Spill Clean up Operations. **European Journal of Operational Research** v.102, p. 554–574, 1997.
- STEINKA, I.; JANIK, H. Degradation of Polyurethanes in Sea Water. **Polymer Degradation and Stability** .v. 76, p. 233–239, 2002.
- SUZUKI, M. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- SWAMY, K.; SIDDARRAMAIAH, B.K. Sorption and Diffusion of Chlorinated Aliphatic Hydrocarb Penetrants into Diol Chain Extende Polyurethane Membranes. **Journal for Hardzardous Material B** 99, 177-190, 2003.
- TANOBE, V.O.A. SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO, S.C.; ZAWADZKI, S.F. Otimização das Condições de Graftização de Espumas de PU Aplicadas como Sorvente de Óleo. Rio Oil & Gás Expo and Conference, 11 a 14 de setembro de 2006 Anais do Rio Oil & Gás Expo and Conference.
- TANOBE ,V.O.A.; Caracterização de Fibras de Esponjas de *Luffa cylindrica* para Utilização em Compósitos com Matriz Polimérica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003, 139 p
- TANOBE, V.O.A.; PEROTTA, L.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO, S.C. Estudo Cinético da Sorção de Óleo-cru e Diesel por Espumas de PU flexíveis. Rio Oil & Gás Expo and Conference, 11 a 14 de setembro de 2006 Anais do Rio Oil & Gás Expo and Conference.
- TEAS, C.; KALLIGEROS, S.; ZANIKOS, F.; STOUMAS, S.; LOIS, E. ANASTOPOULOS, G. Investigation of the Effectiveness of Absorbent Materials in Oil Spills Clean up. **Desalination**.v. 140,259-264, 2001.

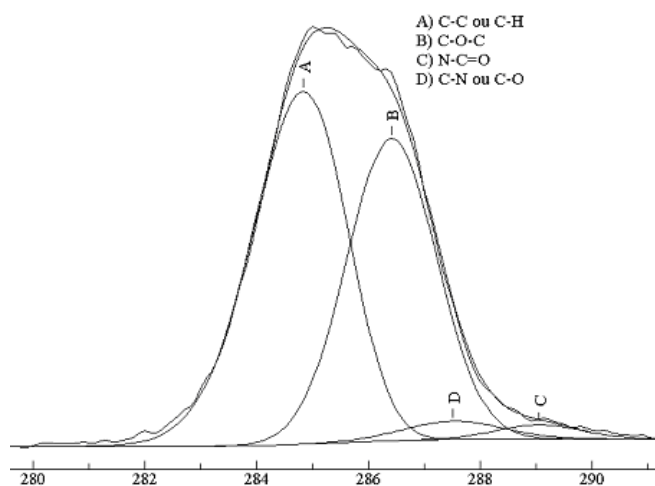
- TEOFILO, R; R., FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II; Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial, **Química Nova**, v. 29. n.2 338-350, 2006.
- TEZUKA, Y.; ARAKI, A.; SHIOMI, T.; Surface Formation and Environmental Responses on Polyurethane-polystyrene Graft Copolymers. **High Perform. Polym**, v.7, n.3 283-291, 1995.
- THOMAS, J. E. (organizador). Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora Interciência e Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001, 271p.
- TOYODA, M.; INAGAKI, M. Sorption and Recovery of Heavy Oils by Using Exfoliated Graphite. **Spill Science & Technology Bulletin**, v.8, n.5-6, 467-474, 2003.
- VAN DYCK, K. Fundamentals of Petroleum. 4<sup>st</sup> Ed., Petroleum Extension Service (University of Texas & Association of Desk and Derrick Club), Austin, 1997, 359p.
- VIJAY, N. DEEPTHI. A Cerium (IV) Ammonium Nitrate – A Versatile Single-Electron Oxidant. **American Chemical Society**, 2007.
- VILLAR, W.D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos, Pronor, 2004.
- VISHU, Shah. Handbook of Plastics Testing Technology. SPE Monographs. John Wiley & Sons, 1<sup>st</sup> Ed. New York, 1984, 493 p.
- WALES, D.S.; SAGAR, B.R. Mechanistic Aspects of Polyurethanes Biodeterioration. In: Houghton, D.R., Smith, R.N., Eggins, H.O.W. (Eds.), Biodeterioration, 7<sup>th</sup> Edition, Elsevier Applied Science, London, UK, pp.351-358, 1988
- WALCZYK, W. at al. Studies of Effectiveness of Adsorption of Petroleum Derivatives by Synthetic and Natural Sorbents. Res. Exp. Dep Municipal Economy, Katowice, Polish, Water, s. 61, Ed. 68 (11), p. 310-13, 1994.
- WEBER, W.J.JR.; MCGINLEY, P.M.; KATZ, L.E. Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and effects on Contaminant Fate and Transport. Water Res., v.25, n.5, pp.499-528, 1991
- WEI, Q.F.; MATHER, R.R.; FOTHERRINGHAM, A.F.; YANG, R.D. Evaluation of Nowoven Polypropylene Oil Sorbents in Marine Oil-spill Recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, 783-870, 2003.

- WEN, T-C.; WU, M-S.; Spectroscopic Investigations of Poly (oxypropylene)glycol-Based Waterborne Polyurethane Doped with Lithium Perchlorate. **Macromolecules**, v. 32, 2712-2720, 1999.
- WILSON, D.J. RHODES, N.P.; WILLIAMS, R.L. Surface Modification of a segmented Polyurethane Using a Low-powered Gas Plasma and its Influence on the Activation of the Coagulation System. **Biomaterials**, v. 24, 5069-5081, 2003.
- WIRPSZA, Zygmunt. Polyurethanes. Chemistry, Technology and Applications. Ellis Horwood, 1<sup>st</sup> Ed, Greated Britain ,1993, 571 p.
- WONG, K-F. V.; BARRIN, E.; LANE, J; Fields Experiments at the Ohmsett Facility Foam Newly Designed Boom System. **Spill Science & Technology Bulletin**, v.7, n.5-6, 2230238, 2002.
- WOODS, G. The ICI Polyurethane Book. ICI and Wiley, 1987.
- WUNDERLICH , B. Termal Analysis, Academic Press, Inc. Boston 1990.
- YI-YAN, N., FELDER, R.M.; KOROS, W.J. **Journal Applied Polymer. Sci**, v.25, 1755, 1980.
- ZHU, S-P.; STRUNIN, D. Modelling the Confinement of Spilled Oil with Floating Booms. **Applied Mathematical Modelling**.v.24, 713-729, 2001.
- ZHU.G. LI, T. Properties of PU-PS Graft Copolymer Membranes Used for Separating Water-Ethanol Mixtures. **Eur. Polym. Journal**..v. 41, 1090-1096, 2005.

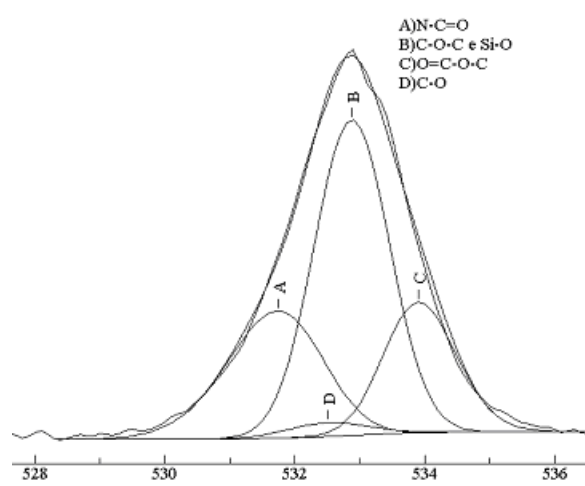
# **APÊNDICE**

**(Deconvolução dos Espectros de XPS)**

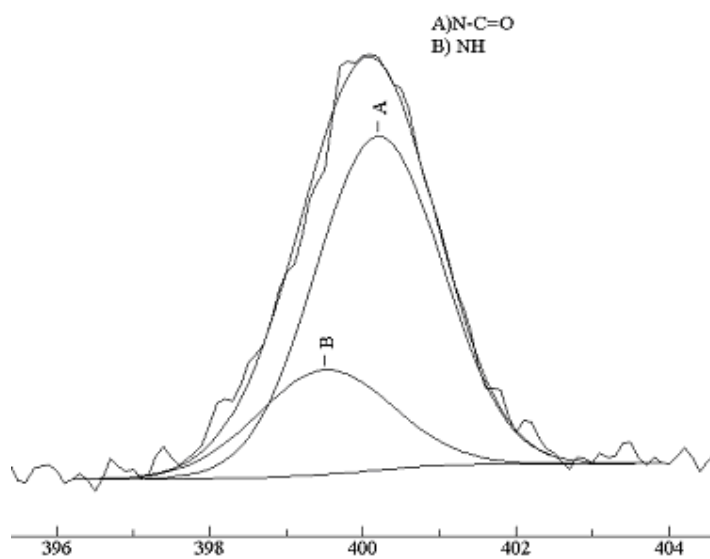




**C 1s - Energia de Ligação (eV)**



**O 1s - Energia de Ligação (eV)**



**N 1s - Energia de Ligação (eV)**

**Figura 1 - Deconvolução dos Espectros de XPS - PU 0**

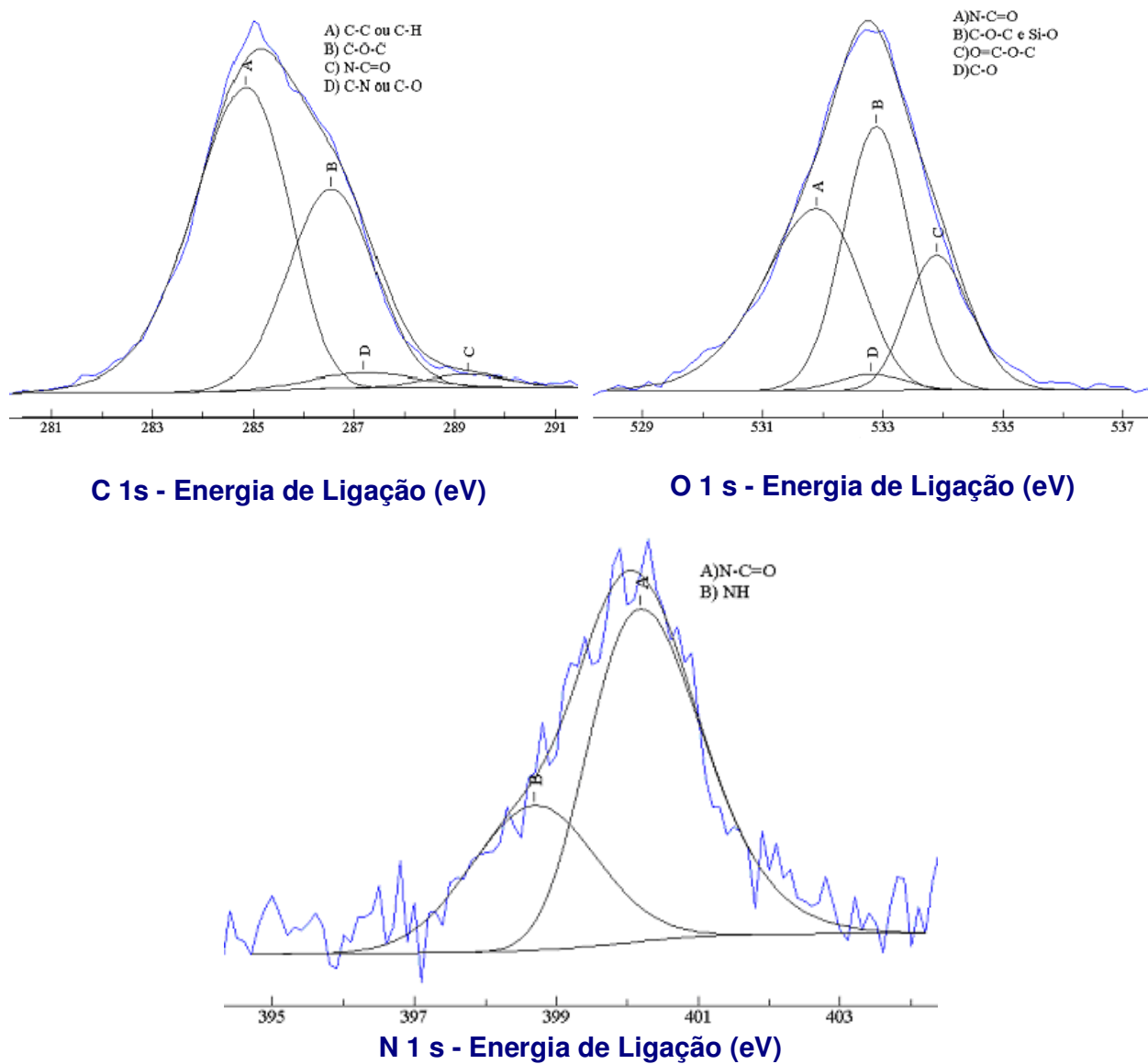
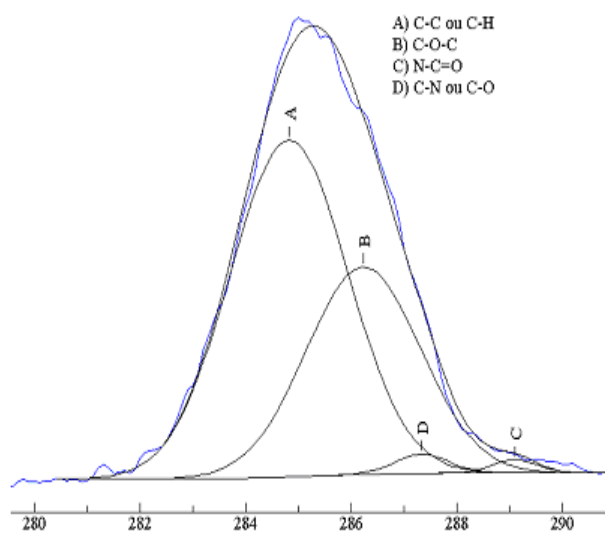
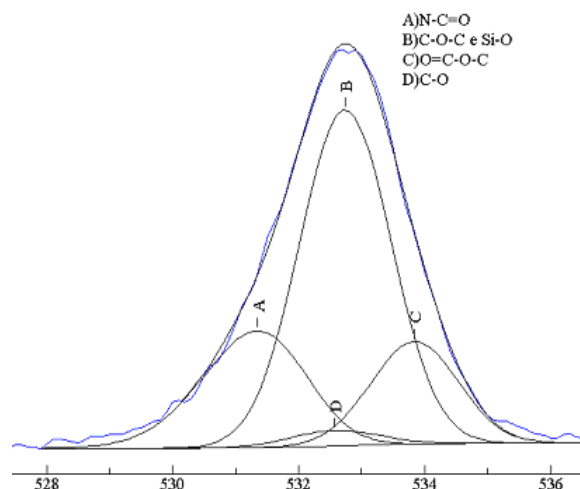


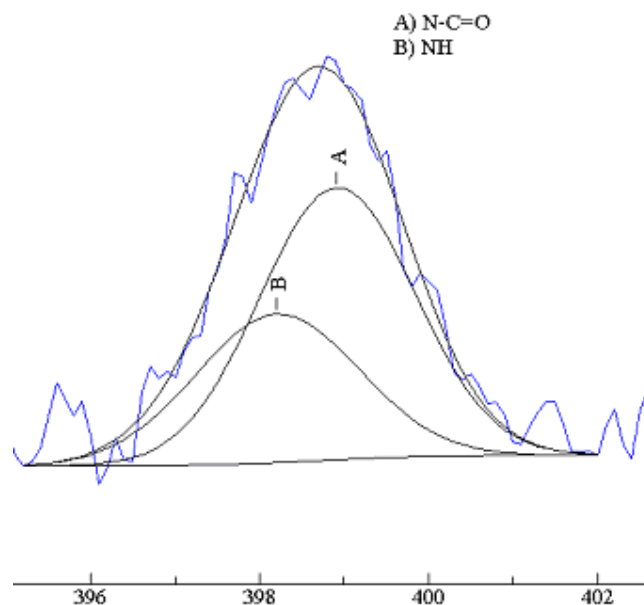
Figura 2 - Deconvolução dos Espectros de XPS - PU 1



**C 1s - Energia de Ligação (eV)**

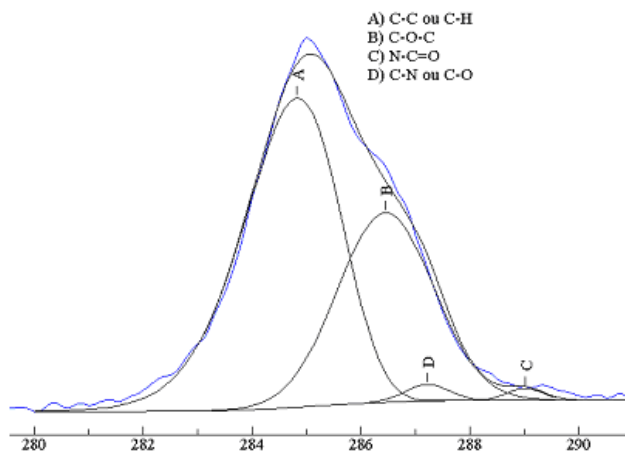


**O 1s - Energia de Ligação (eV)**

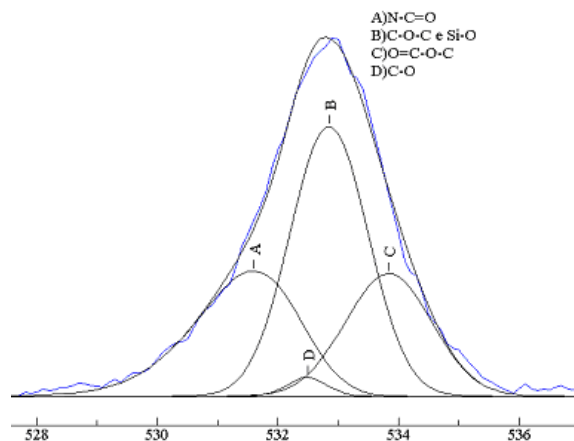


**N 1s - Energia de Ligação (eV)**

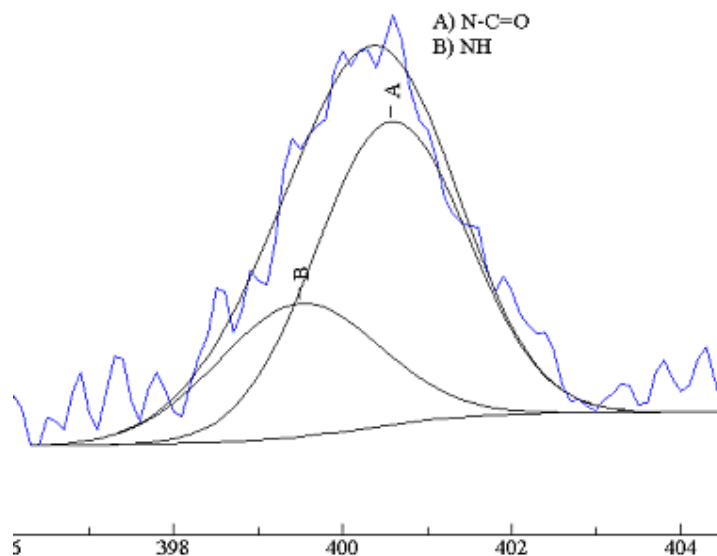
**Figura 3 - Deconvolução dos Espectros de XPS - PU 2**



**C 1s - Energia de Ligação (eV)**

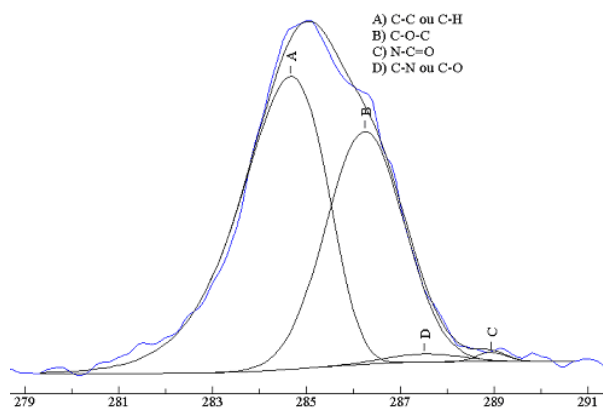


**O 1s - Energia de Ligação (eV)**

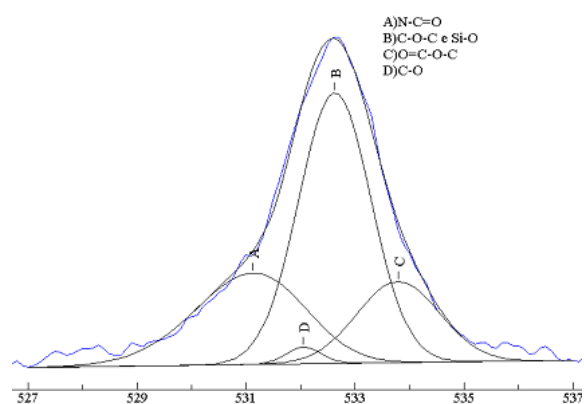


**N 1s - Energia de Ligação (eV)**

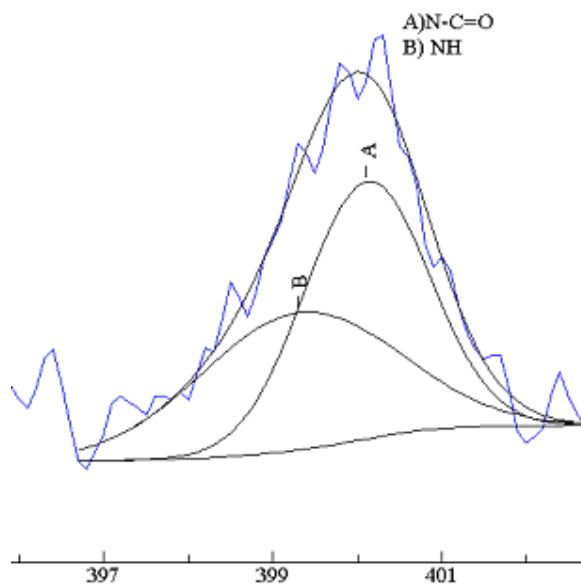
**Figura 4 - Deconvolução dos Espectros de XPS - PU 3**



**C 1s - Energia de Ligação (eV)**

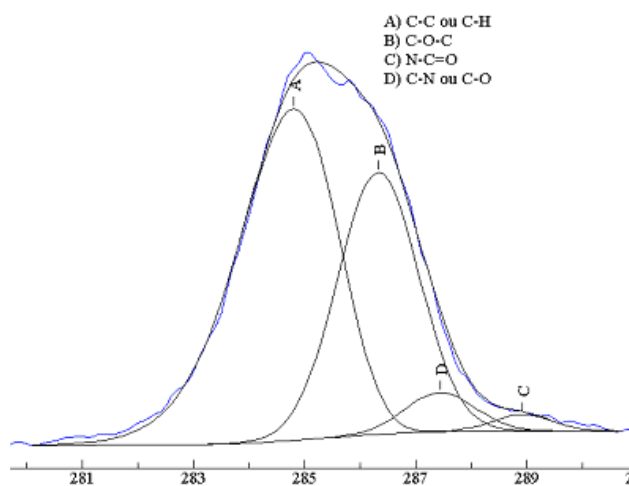


**O 1s - Energia de Ligação (eV)**

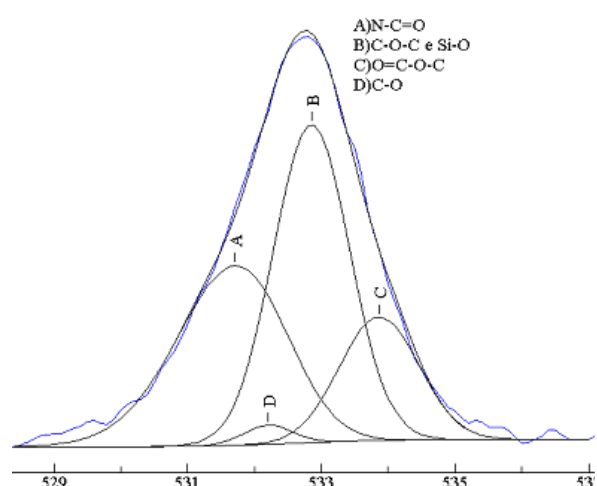


**N 1s - Energia de Ligação (eV)**

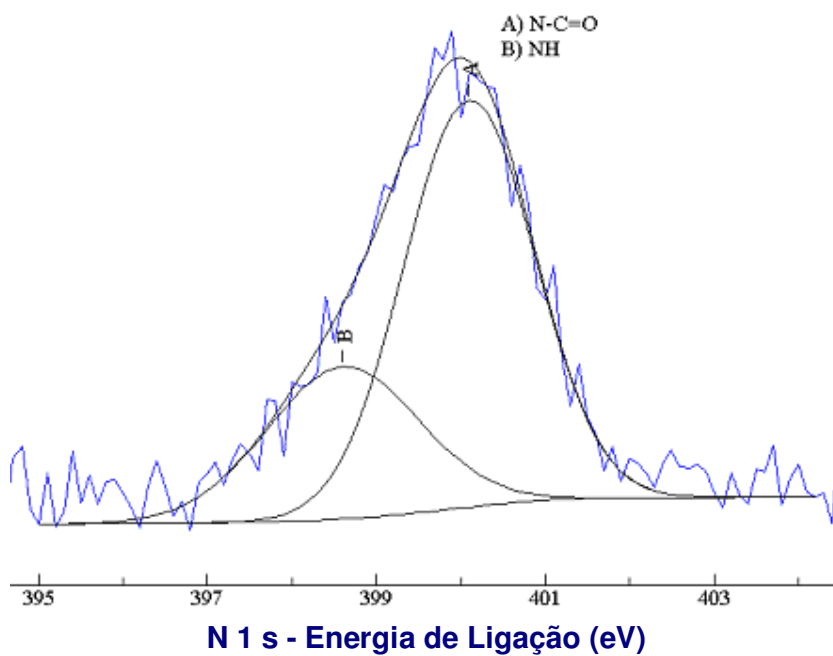
**Figura 5 - Deconvolução dos Espectros de XPS - PU 4**



**C 1s - Energia de Ligação (eV)**

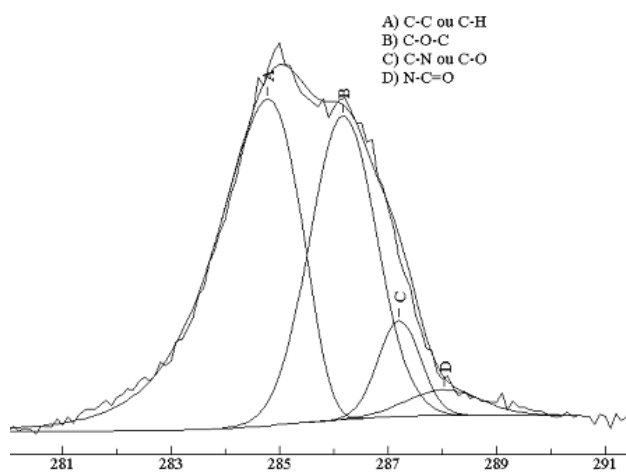


**O 1s - Energia de Ligação (eV)**

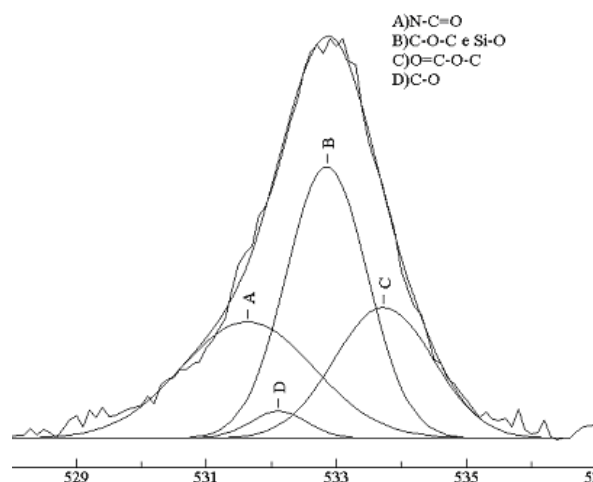


**N 1s - Energia de Ligação (eV)**

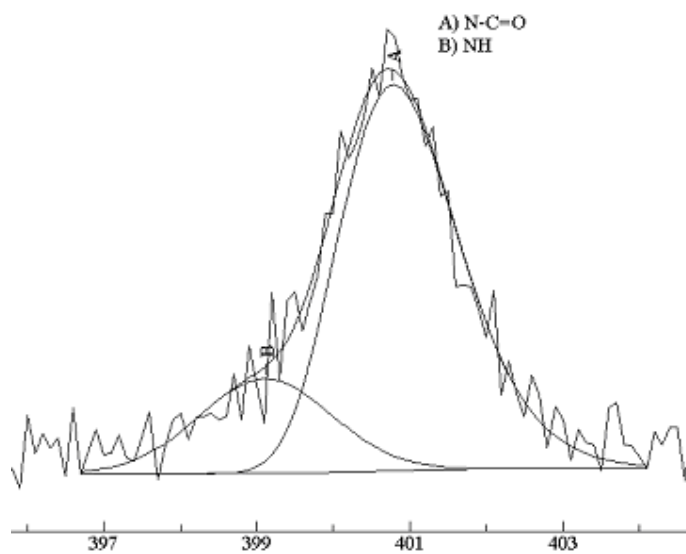
**Figura 6 - Deconvolução dos Espectros de XPS - PU 5**



**C 1s - Energia de Ligação (eV)**

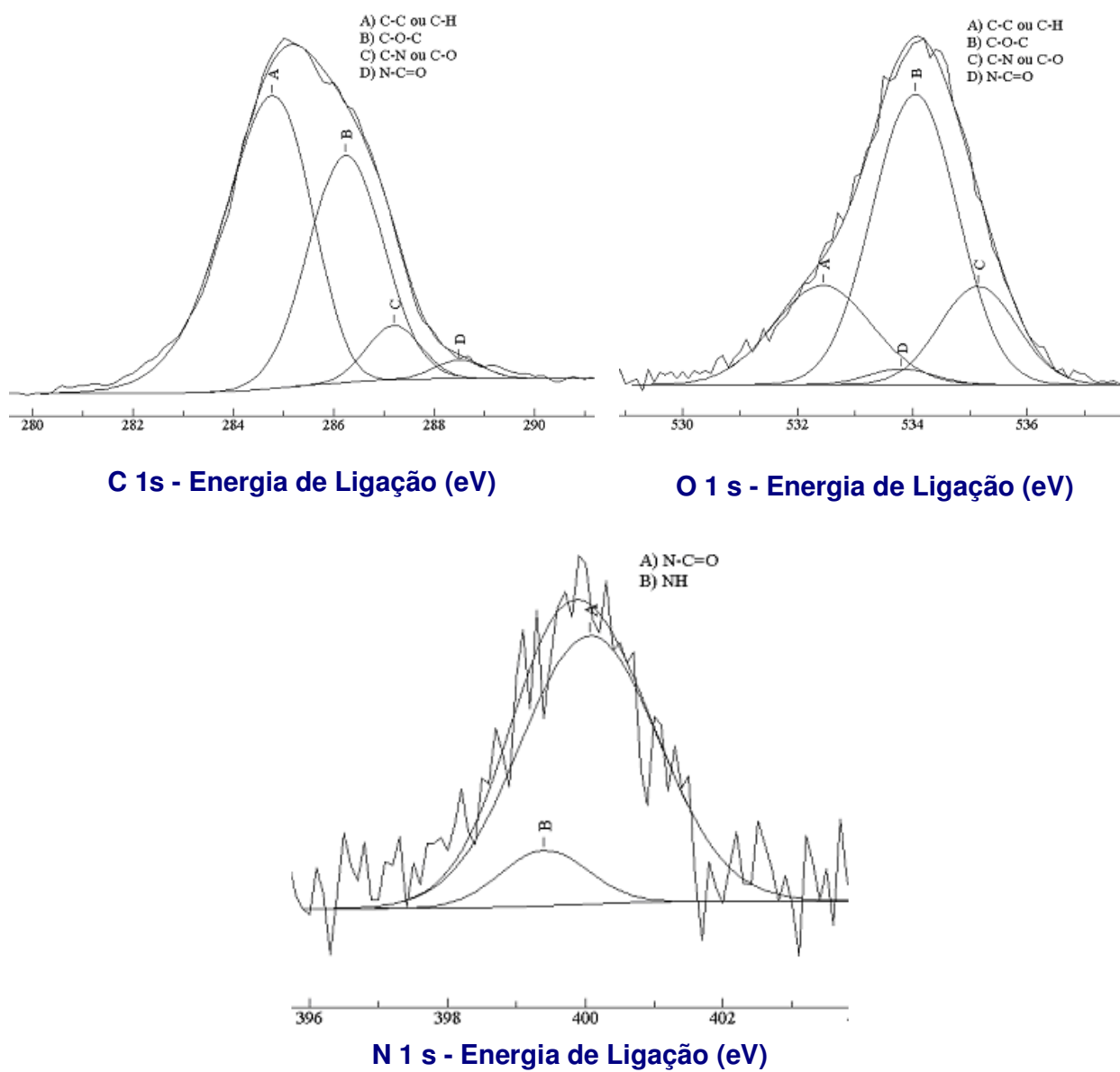


**O 1s - Energia de Ligação (eV)**



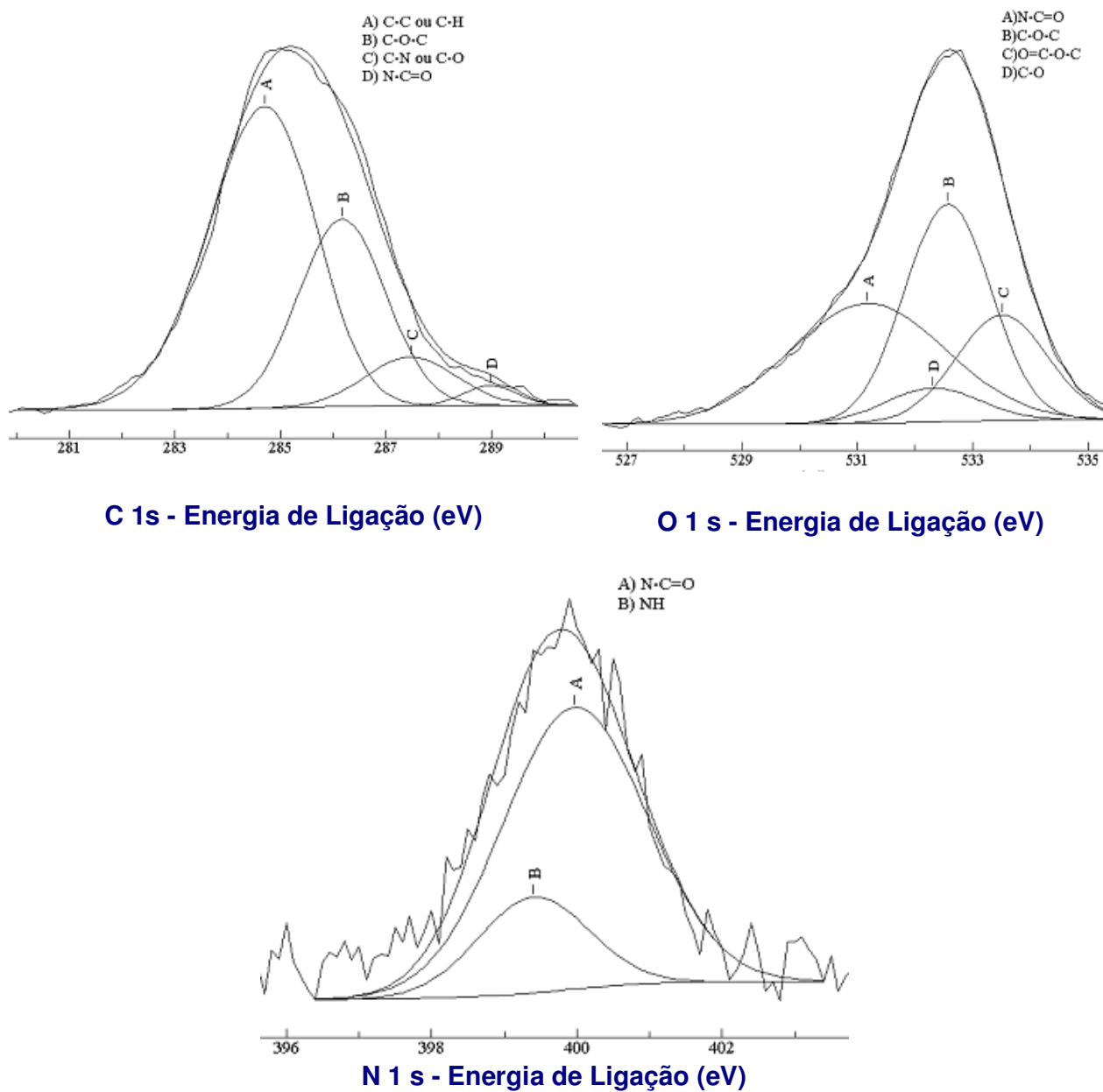
**N 1s - Energia de Ligação (eV)**

**Figura 7 - Deconvolução dos Espectros de XPS - PU 6**



**Figura 8 - Deconvolução dos Espectros de XPS - PU 7**





**Figura 9 - Deconvolução dos Espectros de XPS - PU 8**